

**Die Kinetik der Äthylenhydrierung
an Nickel bei höherem Druck**

Werner Schmatz

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555225_0042

Die Kinetik der Äthylenhydrierung an Nickel bei höherem Druck

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Werner Schmatz

aus

München

Oktober 1960



Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 21. DEZ. 1960

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab

danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, ihm und Herrn Priv. Doz. Dr. H. Noller für wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Den Herren Prof. Dr. R. Vieweg und Prof. Dr. H. Moser, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, bin ich für wohlwollende Unterstützung dankbar.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung und Problemstellung	1
Messverfahren	3
1. Allgemeines	3
2. Aufbau der Druckapparatur	5
3. Katalysator und Versuchsgase	8
4. Temperaturmessung und -regelung	11
5. Auswertverfahren	14
Ergebnisse	19
1. Vergiftungs- und Alterungserscheinungen	19
2. Diffusionseinfluss	22
3. Ordnung nach dem Wasserstoff	27
4. Ordnung nach dem Äthylen	30
5. Temperaturabhängigkeit	33
Diskussion	37
Zusammenfassung	42
Literaturverzeichnis	43

Einleitung und Problemstellung

Von den katalytischen Hydrierungsreaktionen ist die des Äthylens besonders häufig experimentell und theoretisch untersucht worden. Über die Ergebnisse bis zum Jahre 1955 liegt im Handbuch der Katalyse ein ausführlicher, zusammenfassender Bericht vor (Lit. 1). Er zeigt, dass man trotz des umfangreichen Materials auch heute noch von einer allgemeingültigen Auffassung weit entfernt ist. Später erschienene Arbeiten (Lit. 2-6) haben an der Situation nichts geändert. Diese Unsicherheit ist bedauerlich, da gerade das Verhalten der Äthylenhydrierung in der heterogenen Katalyse zu zahlreichen Überlegungen prinzipieller Natur herangezogen wird.

In groben Zügen zwar lässt sich das komplexe Bild gut umreißen. Übereinstimmend berichtet, entsteht als Reaktionsprodukt nur Äthan, sofern nicht bei zu hoher Temperatur Äthylen gekrackt wird. Auffallend ist der geringe Temperaturkoeffizient mit scheinbaren Aktivierungswärmen von 2-10 kcal/Mol, wobei im allgemeinen die hohen Werte bei niedrigen Temperaturen, die niedrigen Werte bei hohen gefunden werden und gelegentlich sogar ein Temperaturoptimum beobachtet wird. Von einigen Ausnahmen abgesehen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Ordnung vom Wasserstoff- und in gebrochener (nullter bis erster) vom Äthylenruck ab.

Diese Befunde lassen sich am besten mit der von G.-M. Schwab (Lit. 7, 8) vertretenen Auffassung erklären. Danach wird der Abfall der scheinbaren Aktivierungswärme mit steigender Temperatur durch die abnehmende Oberflächenbedeckung der Reaktionspartner bedingt. Äthylen wird stärker als Wasserstoff adsorbiert, was für ersteres zu gebrochener, für letzteren zu erster Ordnung führt. Spätere Beobachtungen, z.B. gewonnen durch die Hydrierung mit schwerem Wasserstoff (Lit. 9) oder von schwerem Äthylen (Lit. 10), sowie durch die sehr sauberen Messungen von Beeck (Lit. 11) an aufgedampften Metallfilmen ergaben etwas abweichende Vorstellungen.

K. J. Laidler (Lit. 12) hat die drei vornehmlich zur Deutung herangezogenen Reaktionsmechanismen einander gegenübergestellt.

1. Die Reaktionspartner Äthylen und Wasserstoff reagieren miteinander aus dem adsorbierten Zustand heraus (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus).
2. Aus dem Gasraum stossender Wasserstoff reagiert mit adsorbiertem Äthylen.
3. Aus dem Gasraum stossendes Äthylen reagiert mit adsorbiertem Wasserstoff (2. und 3. Eley-Rideal-Mechanismus [†]). Hieraus ergeben sich für die Kinetik

[†]) Mechanismus 3 glaubt insbesondere Beeck zur vollständigen Erklärung seiner Messergebnisse annehmen zu müssen.

verschiedene Ansätze, deren Vergleich mit dem Experiment den Rückschluss auf den zutreffenden Mechanismus erlaubt.

Nimmt man an, dass Äthylen und Wasserstoff unter gegenseitiger Verdrängung adsorbiert werden, dann lassen sich die Oberflächenbedeckungen berechnen zu:

$$(1) \quad \Theta_{\text{en}} = \frac{a \cdot p_{\text{en}}}{1 + a \cdot p_{\text{en}} + b \cdot p_{\text{w}}}$$

$$(2) \quad \Theta_{\text{w}} = \frac{b \cdot p_{\text{w}}}{1 + a \cdot p_{\text{en}} + b \cdot p_{\text{w}}},$$

wobei p_{en} und p_{w} die Partialdrücke von Äthylen und Wasserstoff, a und b die entsprechenden Adsorptionskoeffizienten bedeuten. Das Glied $b \cdot p_{\text{w}}$ im Nenner der obigen Ausdrücke kann im allgemeinen vernachlässigt werden, da Äthylen meist stärker als Wasserstoff adsorbiert wird, d.h. a viel grösser als b ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist im Falle des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus gleich dem Produkt aus den Oberflächenbedeckungen multipliziert mit der Geschwindigkeitskonstanten k :

$$(3) \quad v = \frac{k \cdot a \cdot b \cdot p_{\text{en}} \cdot p_{\text{w}}}{(1 + a \cdot p_{\text{en}})^2}.$$

Bei festgehaltenem Wasserstoffdruck und konstanter Temperatur durchläuft nach Gleichung (3) die Reaktionsgeschwindigkeit v bei einem Äthylenpartialdruck $p_{\text{en}, \text{max}} = 1/a$ ein Maximum.

Bildet sich jedoch der aktivierte Komplex durch Stoss des einen Reaktionspartners auf den adsorbierten zweiten, so ergibt sich eine etwas andere Abhängigkeit:

$$(4) \quad v = \frac{k \cdot a \cdot p_{\text{en}} \cdot p_{\text{w}}}{1 + a \cdot p_{\text{en}}}$$

$$(5) \quad v = \frac{k \cdot b \cdot p_{\text{en}} \cdot p_{\text{w}}}{1 + a \cdot p_{\text{en}}}.$$

Gleichung (5) gilt, falls Äthylen, Gleichung (4), falls Wasserstoff der Stosspartner ist. Beide Gleichungen unterscheiden sich lediglich durch verschiedene Konstanten im Zähler.

Entscheidend ist, dass beim Eley-Rideal-Mechanismus im Gegensatz zum Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus kein Druckmaximum auftritt, sondern die Reaktionsgeschwindigkeit für hohe Äthylenpartialdrucke einem Sättigungswert zustrebt (Langmuir'sche Adsorptionsisotherme).

Das nach Gleichung (3) geforderte Maximum wurde von O. Toyama an Nickel (Lit. 13), von R. N. Pease an Kupfer (Lit. 14) und von A. und L. Farkas an Platin (Lit. 15), nicht dagegen von anderen Autoren gefunden.

Folgende Überlegung war deshalb Ausgangspunkt für diese Arbeit: Hat die Konstante a von Gleichung (3) die physikalische Bedeutung eines Adsorptionskoeffizienten, so wird sie mit steigender Temperatur kleiner und umgekehrt $P_{en, max}$ grösser.

$$(6) \quad a = a_0 \cdot e^{\lambda_{en}/RT}, \quad \lambda_{en} = \text{Adsorptionswärme des Äthylen in kcal/Mol}$$

Sollte das von obengenannten Autoren gefundene Maximum tatsächlich im Zusammenhang mit dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus stehen und nicht durch andere Umstände (z.B. Vergiftung) bedingt sein, so müsste es auch bei höheren Temperaturen und gleichzeitig höheren Drucken zu finden sein. Durch Ausdehnung der Messungen über einen genügend weiten Bereich sollte eine Entscheidung zwischen beiden Mechanismen getroffen werden.

Messverfahren

1. Allgemeines

Die Kinetik der katalytischen Äthylenhydrierung zu ermitteln, heisst experimentell, einen funktionalen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit v , den Konzentrationen bzw. den Partialdrucken p_{en} und p_w der Reaktionspartner Äthylen und Wasserstoff und der absoluten Temperatur T des Katalysators herzustellen:

$$(7) \quad v = F(p_{en}, p_w, T).$$

Dabei ist zu beachten, dass jede einzelne obiger Grössen mit genügender Sicherheit gemessen werden kann. Die grösste Unsicherheit liegt meist in v wegen der Aktivitätsschwankungen des Katalysators. Die Messgenauigkeit für die übrigen Grössen kann darauf abgestellt werden. Die Katalysatortemperatur T wird zweckmässig innerhalb einer Einzelmessung oder einer Messerie konstant gehalten. Die gemessenen Partialdrucke müssen den an der Katalysatoroberfläche herrschenden gleich sein; Konzentrationsunterschiede sind also zu vermeiden.

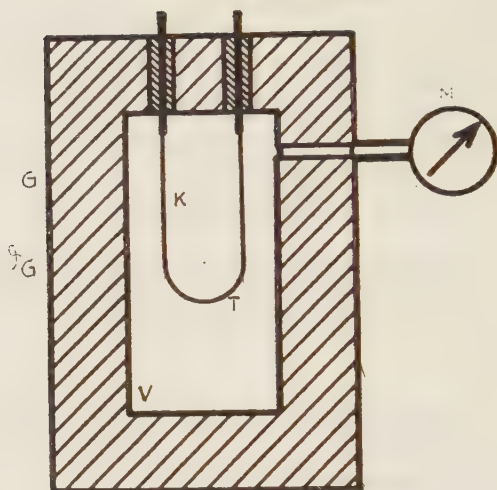
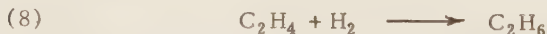


Abb. 1

Für diese Arbeit genügte eine statische Apparatur den gewünschten Anforderungen. Im Innern des Reaktionsgefäßes G mit der Temperatur T_G und dem Volumen V befindet sich ein als Heizdraht ausgebildeter Nickelkatalysator K von der Temperatur T bzw. T_K (Abb. 1). Ein Manometer M zur Druckmessung ist angeschlossen.

Da die Reaktion



unter Druckabnahme verläuft, können für jede Zeit t die jeweiligen Partialdrücke von Äthylen, Wasserstoff und Äthan aus den bekannten Anfangspartialdrücken p_{Oen} und p_{Ow} und dem Gesamtdruck p zur Zeit t nach folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$(9) \quad p_{en} = p - p_{ow} \quad \text{für Äthylen}$$

$$(10) \quad p_w = p - p_{Oen} \quad \text{für Wasserstoff}$$

$$(11) \quad p_{an} = p_O - p \quad \text{für Äthan}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist proportional der zeitlichen Zunahme des Äthanpartialdruckes:

$$(12) \quad v = C \frac{dp_{an}}{dt} = -C \frac{dp}{dt}$$

Sie kann als Differential- oder Differenzenquotient aus der Druck-Zeitkurve berechnet werden.

2. Aufbau der Druckapparatur

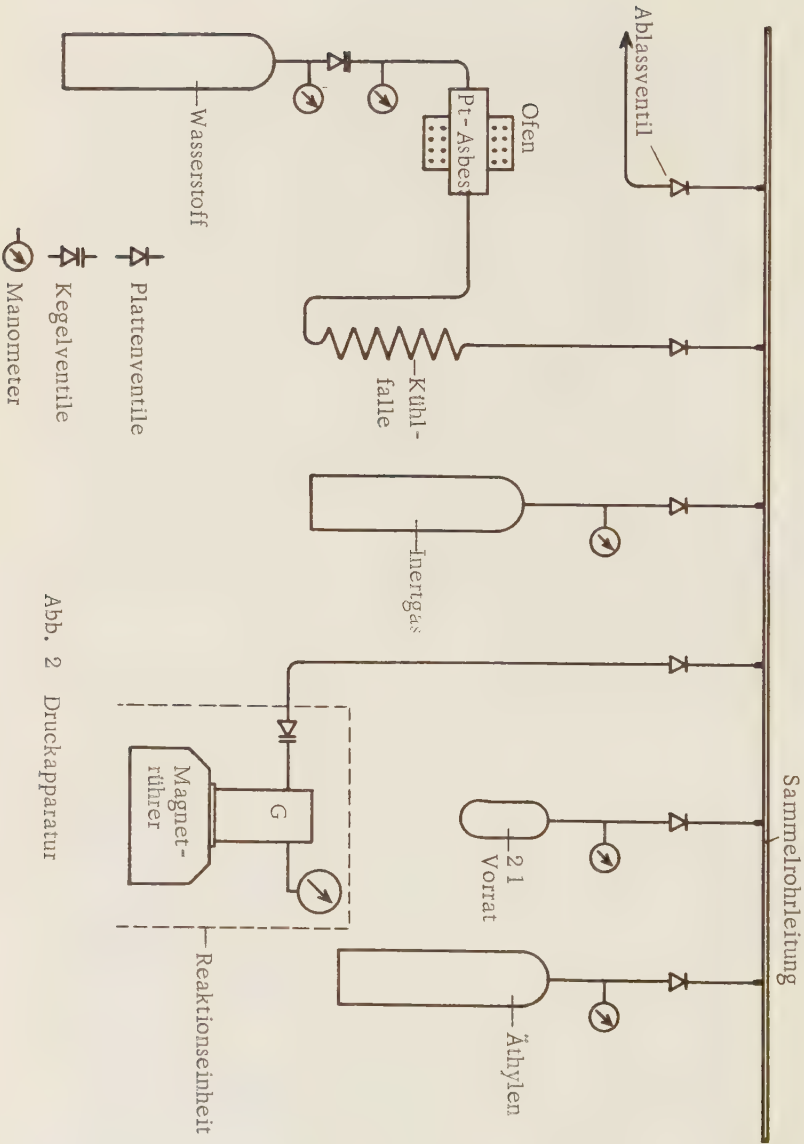
Die Versuchsgase wurden Druckgasflaschen entnommen, die nach Abb. 2 (S. 6) über eine Sammelrohrleitung mit dem Reaktionsgefäß G verbunden sind. Die Leitungen sind aus Stahl, Messing oder Kupfer, die Ventile zumeist Platten-, an einigen Stellen zur besseren Regulierung auch Kegelventile. Mit Ausnahme der Ventilstopfbuchsen wurden die Einzelteile vor dem Zusammenbau entfettet, ölfrei gemacht und getrocknet. Vor Inbetriebnahme und nach Umbauten wurden sämtliche Leitungen mit etwa 20 at ungefähr 15mal gespült, um jegliche atmosphärische Luft zu entfernen. Es war nicht ratsam, zu evakuieren, weil aus den Ventilstopfbuchsen Öl oder Fett in die Leitungen hätte eingesaugt werden können.

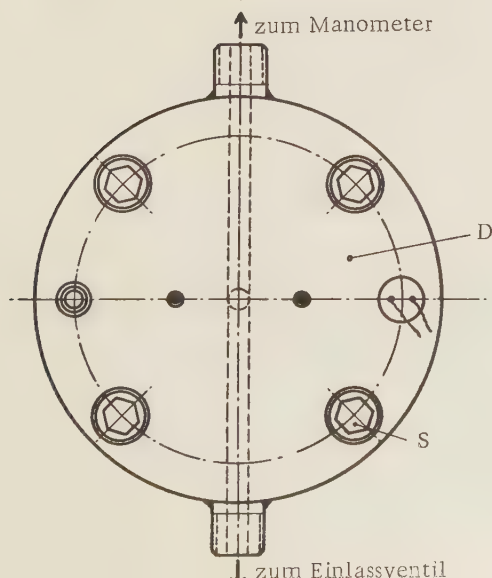
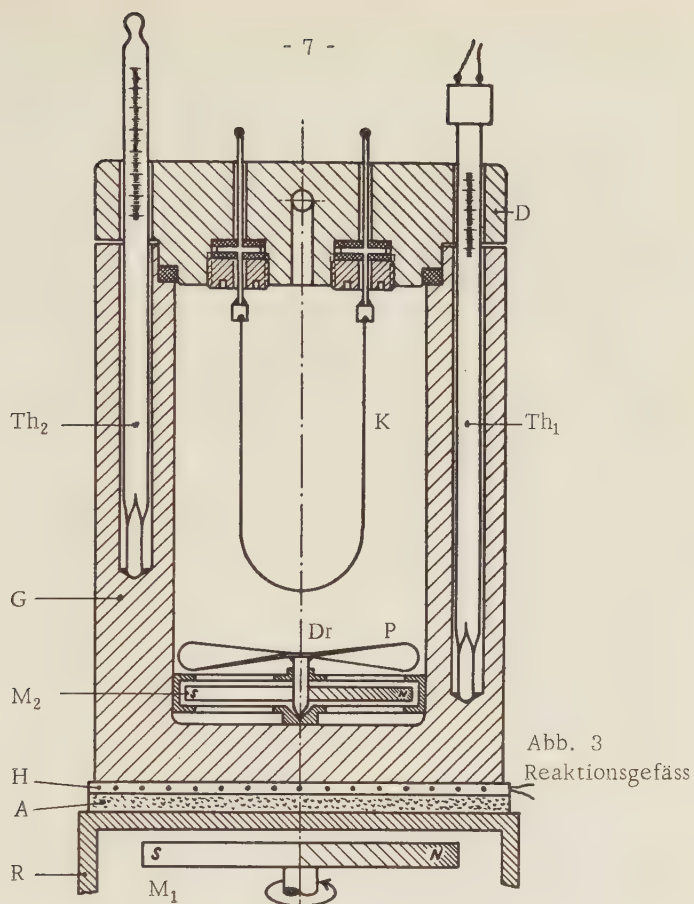
Die Ausgangsgase wurden nacheinander in das Reaktionsgefäß eingefüllt, von wenigen Ausnahmen abgesehen stets zuerst Wasserstoff, dann gelegentlich Inertgas und zuletzt Äthylen. Zuvor wurden die Zuleitungen mit dem jeweils einzufüllenden Gas mehrmals gespült. Das Reaktionsgefäß wurde nach beendeter Reaktion in der Regel 5mal mit 10 at Wasserstoff gespült, dann ein neuer Versuch begonnen oder der Katalysator unter 9 at H_2 bis zum nächsten Versuch stehen gelassen. Während des Spülens oder Füllens befand sich der Katalysator immer auf der Temperatur des Reaktionsgefäßes (30-40°C).

Das Reaktionsgefäß ist ein zylindrischer Druckbehälter aus Messing mit einem Innenvolumen von 98 cm³ (Abb. 3, Seite 7). Sein Deckel D ist mit den Schrauben S unter Zwischenlage einer gut abgekapselten Teflonringdichtung an das Grundgefäß G angezogen. Durch ihn führen mit Teflonscheiben isolierte und gedichtete 2 mm starke Kupferdrähte als Stromzuleitungen für den Nickeldrahtkatalysator. Vom Deckel führen nach der einen Seite Schraubverbindungen zum Manometer M, nach der anderen zum Einlassventil. Die Bohrungen sind mit Messingröhrchen ausgelegt, um das Totvolumen herabzusetzen.

Das verwendete Feinmessmanometer der Güteklasse 0,6 hat einen Bereich von 0-16 kp/cm² und gestattet, den Druck auf 0.01 kp/cm² genau abzulesen. Seine Überprüfung mit einer Druckwaage zeigte, dass der absolute Druck wegen der Hysteresis des Manometers nur auf $\pm 0,04$ kp/cm² sicher ist, eine Druckdifferenz von 0,5 kp/cm² innerhalb eines Einzelversuches jedoch auf $\pm 0,02$ kp/cm² genau bestimmt werden kann. Die Bourdonfeder des Manometers hat ein Innenvolumen von 15 cm³; dies ergibt mit den Totvolumina in den Zuleitungen ein gesamtes Totvolumen von 17 cm³ für die Reaktionseinheit ^{*)}. Das Reaktionsge-

^{*)} Die auf Seite 15 deswegen eingeführte Korrektur hätte durch eine Füllung des Manometers mit einem hochsiedenden Öl oder mit Wasser und Quecksilbervorlage vermieden werden können. Hierauf wurde zu Gunsten des Vorteiles, überhaupt keine Dampfdrucke von Flüssigkeiten in der Reaktionseinheit zu haben, verzichtet.





fäss mit Anschlüssen ist vollkommen dicht. Ein Druckabfall tritt auch im Laufe von Tagen nicht ein.

Zwischen der wärmeisolierenden Asbestpalte A und dem Grundgefäss G befindet sich eine elektrische Heizplatte H, mit der das Reaktionsgefäss auf erhöhte Temperatur ϑ_G (30-60°C) gebracht werden kann. ϑ_G wird mit dem Kontaktthermometer Th₁ eingeregelt und mit dem Thermometer Th₂ abgelesen. Die Temperaturschwankungen bleiben innerhalb von $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Die erhöhte Temperatur ist notwendig, um die unterschiedliche Katalysatorheizleistung kompensieren zu können; ausserdem sind die Abweichungen vom idealen Gasgesetz bei erhöhter Temperatur kleiner (hierzu s. Seite 18).

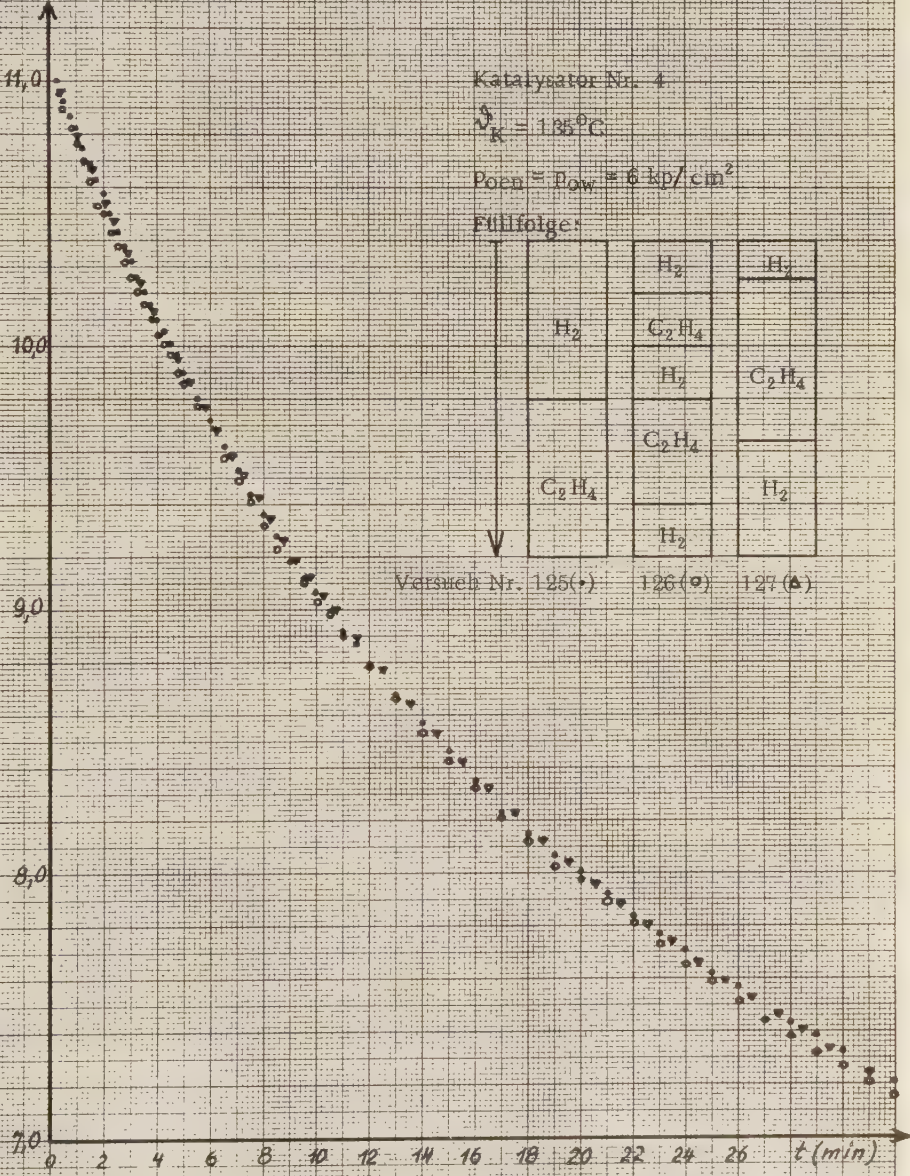
Das Grundgefäss G steht auf einem Laboratoriumsmagnetrührer R, dessen Magnet M₁ durch einen Motor mit einer Geschwindigkeit von maximal 900 U/min gedreht wird. Der weitgehend reibungsfrei gelagerte Magnet M₂ im Innern des Reaktionsgefässes wird von M₁ schlupffrei mitgenommen. Am oberen Ende der Drehachse Dr ist ein Propeller P angebracht, der eine turbulente Durchmischung des Gases bewirkt, wie mehrere mit atmosphärischer Luft gemachte stroboskopische Aufnahmen zeigten. Zigarettenrauch bewegte sich dabei mit einer Geschwindigkeit von 15 cm/sec.

Wird das Gemisch im Reaktionsgefäss schon beim Einfüllen und insbesondere während der Reaktion gut durchmischt, so könnte es bei der beschriebenen Methode des Hintereinanderfüllens jedoch möglich sein, dass in der Manometerfeder eine Gasschichtung auftritt, die Fehler in der später (Seite 14) angeführten Methode zur Berechnung der Partialdrucke bringen könnte. Deshalb wurden mehrere Versuche, bei denen Äthylen und Wasserstoff in anderer als der üblichen Reihenfolge eingefüllt wurden, unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Nach Abb. 4 (Seite 9) ist der Druck-Zeitverlauf bei allen Versuchen nahezu gleich. Es kann also angenommen werden, dass sich das Gas beim Einfüllen auch in der Manometerfeder genügend durchmischt.

3. Katalysator und Versuchsgase

Als Katalysator wurde ein Nickeldraht der Vakuumschmelze Hanau von 0.20 mm Durchmesser in Stücken von 80-90 mm Länge verwendet. Die Emissionsspektalanalyse ergab eine Reinheit von 99,9%; enthalten ist etwas Kobalt und Kupfer. Die blanke Oberfläche weist eine sehr geringe Aktivität auf (hierzu siehe unten Seite 19). Deshalb wurde der Draht in atmosphärischer Luft bei Temperaturen von 850-1150°C oxydiert. Die dadurch entstehende grüne Nickeloxydschicht kann je nach Oxydationsdauer und -temperatur in verschiedener Dicke (2-6 μ) hergestellt werden. Ein ungefähres Mass für die Dicke lässt sich schon aus der Widerstandszunahme herleiten. Zu Beginn der Versuchsserie wird der Draht im Reak-

Überdruck p (kp/cm²)



Katalysator Nr. 4

$\vartheta_K = 135^\circ\text{C}$

$p_{\text{oben}} = p_{\text{unten}} = 6 \text{ kp/cm}^2$

Füllfolge:

	H ₂	H ₂
H ₂	C ₂ H ₄	
	H ₂	C ₂ H ₄
	C ₂ H ₄	
C ₂ H ₄		H ₂
	H ₂	

Versuch Nr. 125 (•)

126 (◐)

127 (▲)

Abb. 4

tionsgefäß unter einem Wasserstoffdruck von 9 kp/cm^2 und normalerweise bei Temperaturen von $300-420^\circ\text{C}$ ca. 45 Minuten lang reduziert. Dabei wird die Oxydschicht zu einer feinporösen Nickelschicht umgewandelt. Der Widerstandswert erniedrigt sich wieder bei der Reduktion, erreicht jedoch nicht mehr den Anfangswert des blanken Materials. Die Aktivität hängt - gleiche Oxydschichtdicke vorausgesetzt - von der Reduktionstemperatur ab.

Für den aus Druckgasflaschen ⁺) entnommenen Elektrolytwasserstoff bestand die Möglichkeit, ihn von eventuellen Spuren Sauerstoffs zu befreien. Er konnte durch ein mit Platinasbest gefülltes, von aussen geheiztes Messingrohr geleitet und das hierbei entstehende Wasser durch eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Falle ausgefroren werden. Später wurde der Platinasbest durch einen bei Zimmertemperatur arbeitenden Deoxokatalysator ersetzt, der grösseren Durchsatz gestattete.

Die Versuche erforderten jedoch sehr grosse Mengen Gases, so dass dieses Verfahren zu zeitraubend gewesen wäre. Der Vergleich kinetischer Messungen mit vorbehandeltem und "ungereinigtem" Gas ergab gut übereinstimmende Werte. So konnte auf obiges Verfahren verzichtet werden. Die massenspektrometrische Analyse zeigte zudem einen hohen Reinheitsgrad der verwendeten Gase (Tab. 1).

Tabelle 1

Druckgas	in ‰ angegebene Beimengung			
	O ₂	N ₂	C _x H _y	H ₂ O
Äthylen	< 0,01		0,15(C ₂ H ₆)	< 0,02
Wasserstoff	< 0,01	0,3 ⁺⁺)	-	< 0,02
Argon	< 0,01	0,03	-	< 0,04

Die Empfindlichkeitsgrenze liegt etwa bei 0,01‰

Auch beim Einsatz neuer Druckgasflaschen waren keine auffallenden Aktivitätsschwankungen festzustellen. Äthylen wurde zur Sicherheit noch gaschromatographisch analysiert, wobei ebenfalls keine Beimengungen über der Empfindlichkeitsgrenze (0,02‰) gefunden werden konnten, ausser Äthan (0,2‰).

⁺) Es empfiehlt sich, die Flaschen vor der Füllung von der Lieferfirma noch einmal reinigen zu lassen.

⁺⁺) Versuche mit 100‰ und mehr Beimengung von Stickstoff ergaben keine wesentlichen Aktivitätsschwankungen, so dass der im Wasserstoff enthaltene Anteil keinen Einfluss haben dürfte.

4. Temperaturmessung und -regelung

Der mit einer Wheatstone'schen Brückenschaltung ermittelte Widerstandswert R des direkt geheizten Katalysators von der Temperatur ϑ_K diene als Mass für die Temperatur. Das Verhältnis R/R_0 (R_0 = Widerstandswert bei 0°C) wurde durch Vergleich mit einem Platinwiderstandsthermometer für blanken und reduzierten Draht bis zu Temperaturen von 400°C bestimmt; es entspricht nach Tabelle 2 in etwa dem Literaturwert (Lit. 16).

Tabelle 2

Temperatur in $^\circ\text{C}$	Widerstandsverhältnis R/R_0		
	Literatur	blanker Draht	reduzierter Draht
0	1,00	1,00	1,00
100	1,66	1,60	1,62
200	2,50	2,37	2,42
300	3,61	3,35	3,45
400	4,85	4,45	4,58

Die Oxydationstemperaturen wurden pyrometrisch gemessen. Es ergibt sich, dass Oxydations- und Reduktionstemperaturen mit etwa $\pm 5^\circ\text{C}$ Unsicherheit, die viel niedrigeren Reaktionstemperaturen jedoch mit $1-2^\circ\text{C}$ Unsicherheit angegeben werden können.

Berechtigt ist die Frage, inwieweit Temperaturverteilungen entlang des Katalysatordrahtes auftreten können. Wesentlichen Einfluss könnten ungleichmässiger Drahtdurchmesser und unterschiedliche Strömungsverhältnisse haben. Der Drahtdurchmesser erwies sich unter dem Messmikroskop auf besser als 1% konstant. Die zweite Möglichkeit wurde durch einen Modellversuch mit atmosphärischer Luft und pyrometrischer Temperaturmessung als unwahrscheinlich befunden. Die Rechnung zeigt, dass die radiale Temperaturverteilung im Innern des Drahtes unwesentlich ist (Differenzen ca. $0,3^\circ\text{C}$). Die Verteilung in der Längsrichtung lässt sich mit der vereinfachenden Annahme konstanter Wärmeleitfähigkeit des Nickels berechnen (Lit. 17): der Abfall an den Enden bedingt eine geringe, jeweils nach den Verhältnissen unterschiedliche Korrektur von etwa 1%.

Bei Versuchen in einem Autoklaven und mit indirekt geheiztem Katalysator wurde festgestellt, dass durch die Reaktionswärme (32 kcal/Mol) der Katalysator beträchtlich aufgeheizt wird. Dies war einer der Gründe dafür, zu der hier beschriebenen Methode überzugehen. Die entstehende Reaktionswärme kann am

besten durch Abschalten entsprechend grosser Heizleistung kompensiert werden.

Die Regelschaltung ist in Abb. 5 (Seite 13) wiedergegeben. Weil hohe Stromstärken für den Katalysator mit dem Widerstand R erforderlich sind, dürften die Manganinwiderstände R_N und R_2 ihren Wert bei hoher Belastung nur unmerklich ändern. Der linke hochohmige Brückenweig dient zur Temperaturmessung, der rechte zur Regelung. Im rechten Brückenweig liegt als Nullinstrument ein Elnik-Kompensationsverstärker, der Spannungen von 0-5 mV auf Ströme von 0-5 mA verstärkt. An seinen Ausgang ist, um galvanisch zu trennen, ein polarisiertes Relais angeschlossen, das bei einem Strom von 2,1 mA anzieht und bei 2,0 mA abfällt. Damit wird ein zu dem Vorwiderstand R_3 parallel liegender Leistungstransistor Tr geschaltet.

Dass die - vom Standpunkt der Regeltechnik gesehen - einfache Zweipunktregelung hier ausreicht, ist auf die geringe Totzeit in der Regelstrecke zurückzuführen; d.h. bei plötzlicher Leistungsänderung zur Zeit t_x beginnt nach Abb. 6a der Katalysator sich sofort aufzuheizen. So ist nach Abb. 6b die Temperaturschwankung im wesentlichen durch die Relaisansprechgrenzen festgelegt. Die geringe Zeitkonstante d.h. geringe Wärmekapazität des Drahtes bewirkt ausserdem eine hohe Schaltfrequenz (ca. 10 Hz). Wäre die Totzeit grösser, dann ginge die Temperaturschwankungsbreite wesentlich über die in Abb. 6b skizzierten Grenzen hinaus (Lit. 18-20).

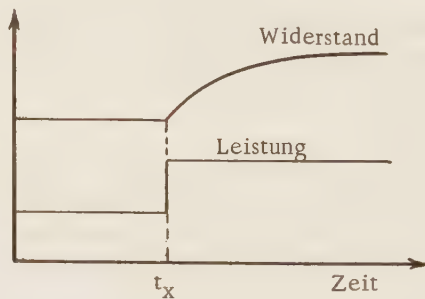


Abb. 6 a

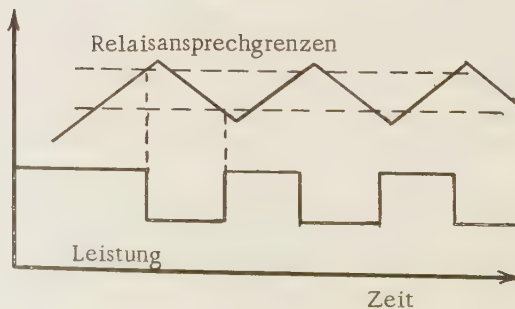


Abb. 6 b

R	Katalysatorwiderstand
R_N	Vergleichswiderstand (Manganin ca. $0,37\Omega$)
R_2	Abgreifwiderstand (Manganin ca. $0,71\Omega$)
R_4	Normalwiderstand (Manganin 100Ω)
R_5	Kurbelwiderstand (Manganin $50-400\Omega$)
G	Galvanometer
E	Kompensations- verstärker
A	Verstärkerausgang
R_3 u. R_6	Vorwiderstände
Tr	Leistungstransistor ($0-3\text{ A}$)
Re	Relais
R_7	Spannungsteiler für Tr
U_B	Brückenspannung

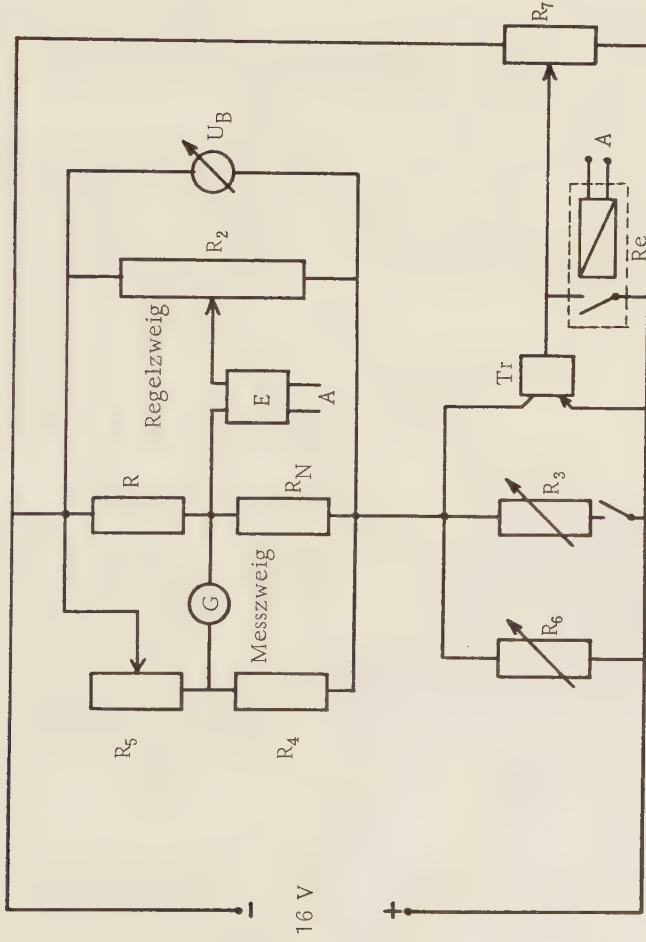


Abb. 5 Temperaturregelung

Wie unterschiedlich die Heizleistung bei verschiedener Aktivität des Katalysators sein kann, ist in Abb. 7 gezeigt. Auf der Abszisse ist jeweils der Äthylenpartialdruck, auf der Ordinate links die Reaktionsgeschwindigkeit v und rechts die Heizleistung L aufgetragen. Bei entsprechender Kalibrierung könnte auch aus der Heizleistung - hohe Reaktionsgeschwindigkeit vorausgesetzt - die Geschwindigkeit ermittelt werden. In der vorliegenden Arbeit erwies sich jedoch das manometrische Verfahren unter allen Bedingungen noch als genauer.

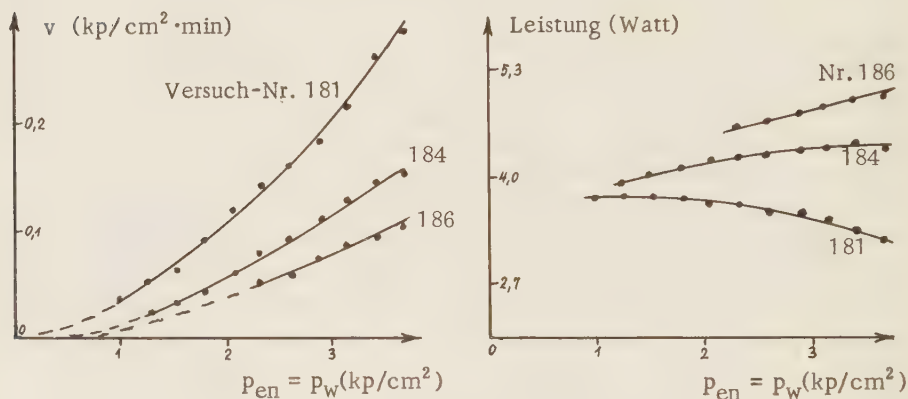


Abb. 7 Katalysator Nr. 4, $\vartheta_K = 185^\circ\text{C}$

5. Auswertverfahren

Der Gesamtdruck p ergibt sich als Summe von manometrisch gemessenem Überdruck p und jeweilig herrschendem Luftdruck. An den Gleichungen (9) bis (11) zur Berechnung der Partialdrücke im Reaktionsgefäß muss wegen des grossen Volumens V_F der Manometerfeder F noch eine wesentliche Korrektur angebracht werden (Abb. 8).

Die Verbindungsleitung Z zwischen V und V_F hat zwar niedrigen Poiseulle-schen Strömungswiderstand, schliesst jedoch eine Diffusion von V_F nach V nahezu völlig aus. Demnach entspricht in V_F die Zusammensetzung stets der des Ausgangsgemisches:

$$(13) \quad P_{EnF} = P_{oEn} \frac{P}{P_O}$$

$$P_{wF} = P_{ow} \frac{P}{P_O}$$

$$P_{anF} = 0$$

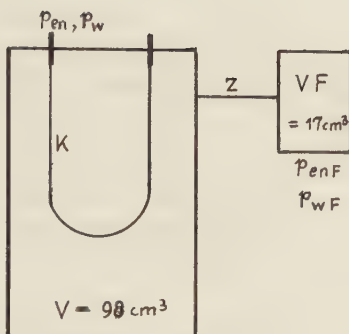


Abb. 8

Setzt man dies in Rechnung, so ergibt sich zu den Gleichungen (9) bis (11) auf Seite 4 eine erweiternde Korrektur mit dem Faktor V_F/V :

$$(14) \quad p_{en} = p - p_{ow} - \frac{V_F}{V} p_{ow} \left(1 - \frac{p}{p_o}\right) \quad \text{für Äthylen}$$

$$(15) \quad p_w = p - p_{oen} - \frac{V_F}{V} p_{oen} \left(1 - \frac{p}{p_o}\right) \quad \text{für Wasserstoff}$$

$$(16) \quad p_{an} = p_o - p + \frac{V_F}{V} (p_o - p) \quad \text{für Äthan,}$$

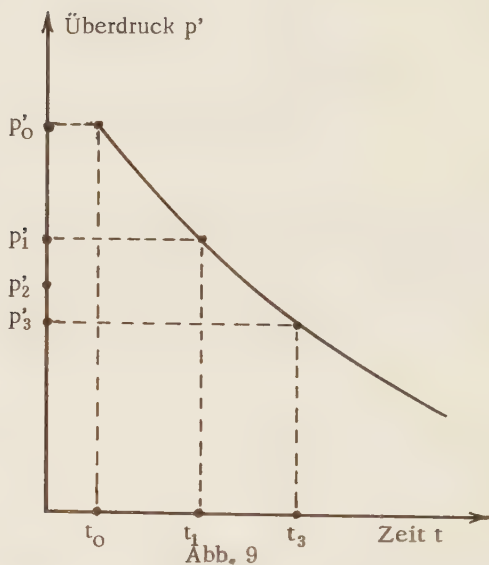
wobei der Index F die Partialdrucke in V_F kennzeichnet und zu berücksichtigen ist, dass die Anfangspartialdrucke in beiden Volumina gleich sind; also $p_{oen} = p_{oenF}$ und $p_{ow} = p_{owF}$. Beim Zusatz von Inertgas muss mit ähnlich erweiterten Gleichungen gerechnet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist wie in Gleichung (12) proportional dem Druckabfall:

$$(17) \quad v = C \frac{dp_{an}}{dt} = -C \left(1 + \frac{V_F}{V}\right) \frac{dp}{dt} = -C' \frac{dp}{dt}$$

Die Gültigkeit der zu obigen Gleichungen führenden Voraussetzungen konnte ausserdem experimentell bewiesen werden. In mehreren Versuchen mit Wasserstoffüberschuss wurde das Ende der Reaktion ($p_{en} = 0$) abgewartet und der nach Gleichung (14) berechnete Enddruck $p_{ber.}$ mit dem experimentell gefundenen $p_{exp.}$ verglichen. Tabelle 3 zeigt gute Übereinstimmung:

Tabelle 3

$p_{\text{ber.}}$	6,42	6,25	7,42
$p_{\text{exp.}}$	6,35	6,28	7,38



Die Reaktionsgeschwindigkeit v wurde als Differenzenquotient $(p'_1 - p'_3) / (t_3 - t_1)$ aus den gemessenen p' - t -Kurven berechnet (Abb. 9) und dem Wert $p'_2 = (p'_1 + p'_3) / 2$ zugeordnet. Die Abstände $(p'_1 - p'_2)$ wurden normalerweise zu $0,25 \text{ kp/cm}^2$ gewählt; somit war $\Delta p' = (p'_1 - p'_3)$ meist gleich $0,5 \text{ kp/cm}^2$.

Der prozentuale Fehler $(v_{\text{ber.}} - v_{\text{wahr}}) / v$ zwischen wahrem und berechnetem Wert, der sich durch diese Rechnung gegenüber einer exakten Auswertung nach dem Differentialquotienten ergibt, kann abgeschätzt werden. Ist $p_{\text{en}} = p_w$ und verläuft die Reaktion erster Ordnung nach Äthylen, so gilt

$$(18) \quad \frac{v_{\text{ber.}} - v_{\text{wahr}}}{v} = -\frac{1}{4} \left(\frac{\Delta p'}{p_{\text{en}}} \right)^2,$$

verläuft sie unter gleicher Voraussetzung nullter Ordnung nach Äthylen, so gilt

$$(19) \quad \frac{v_{\text{ber.}} - v_{\text{wahr}}}{v} = -\frac{1}{12} \left(\frac{\Delta p'}{p_{\text{en}}} \right)^2$$

Bei kleinem Partialdruck der Ausgangsgase gegen Ende der Reaktion muss also $\Delta p'$ kleiner als 0,5 kp/cm² gewählt werden. Der Fehler wurde bei in das Endergebnis eingehenden Auswertungen berücksichtigt.

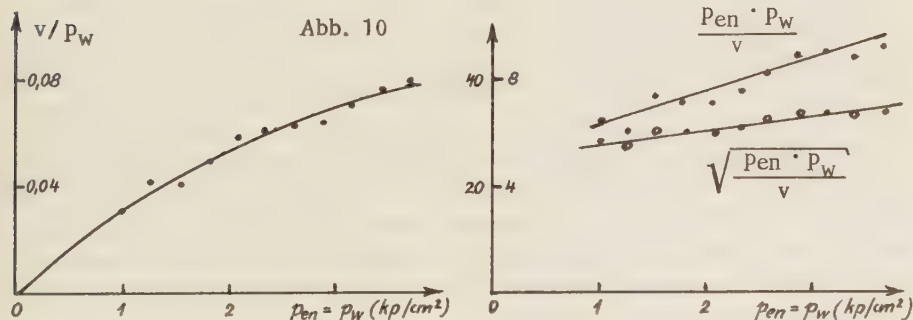
Falls die Linearität mit dem Wasserstoffdruck gesichert schien, war die für die Anschaulichkeit des gewonnenen Untersuchungsmaterials zweckmässige weitere Auswertung, die reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit v/p_w gegen den Äthylenpartialdruck p_{en} aufzutragen. Hierdurch konnten die Ergebnisse am schnellsten richtig beurteilt werden.

Versucht man zu prüfen, ob Gleichung (3) oder (4) auf Seite 2- den Messungen besser gerecht wird, so müssen die Gleichungen umgeformt werden in:

$$(20) \quad \sqrt{\frac{p_{\text{en}} \cdot p_w}{v}} = \frac{1 + a \cdot p_{\text{en}}}{\sqrt{k \cdot a \cdot b}} = A + B \cdot p_{\text{en}} \quad \text{Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus}$$

$$(21) \quad \frac{p_{\text{en}} \cdot p_w}{v} = \frac{1 + a \cdot p_{\text{en}}}{k \cdot a} = A^* + B^* \cdot p_{\text{en}} \quad \text{Eley-Rideal-Mechanismus}$$

Trägt man $\sqrt{(p_{\text{en}} \cdot p_w)/v}$ oder $(p_{\text{en}} \cdot p_w)/v$ gegen p_{en} auf, so müsste sich für die gültige Gleichung eine lineare Abhängigkeit ergeben. Ein Beispiel ist in Abb. 10 gezeigt.



Beide Gleichungen werden durch diese Messung mit der der Messunsicherheit entsprechenden Genauigkeit erfüllt - der Äthylenpartialdruck ist in diesem Falle für eine Entscheidung noch zu niedrig.

Nach einem anderen üblichen Verfahren versucht man, für die Geschwindigkeitsgleichung

$$(22) \quad v = -C' \frac{dp}{dt} = f(p_{en}, p_w)$$

einen sinnvollen Ansatz zu machen; hier also z.B. Gleichung (3) oder (4). Die integrierte Form der hiermit erhaltenen Differentialgleichung wird so umgestaltet, dass für zwei Rechenausdrücke aus den gemessenen Wertepaaren p (bzw. p_{en}) und t bei richtigem Ansatz eine lineare Abhängigkeit resultiert, die graphisch überprüft werden kann.

Setzt man unter der Voraussetzung, dass p_{en} gleich p_w ist, Gleichung (4) in die Geschwindigkeitsgleichung (22) ein, so ergibt sich

$$(23) \quad \frac{1/p_{en} - 1/p_{oen}}{t - t_0} = K - a \cdot \frac{\ln p_{oen} - \ln p_{en}}{t - t_0}$$

wobei

$$K = \frac{k \cdot a (1 + \frac{V}{F/2V})}{C'}$$

Ein Beispiel für diese Auswertung ist in Abb. 18 (Seite 31) gegeben. Für p_{en} ungleich p_w und ebenso für Gleichung (3) wird diese Art von Auswertung wesentlich komplizierter.

Zur Vollständigkeit seien noch einige kleinere Korrekturen erwähnt. Zu berücksichtigen ist die anfängliche geringe Druckerhöhung, wenn der Katalysator auf Reaktionstemperatur gebracht wird (z.B. für $\vartheta_K = 200^\circ\text{C}$ und $p_0 = 8 \text{ kp/cm}^2$ ergibt sich ungefähr $0,08 \text{ kp/cm}^2$). Der Einschaltvorgang erfordert zwar nur 10 bis 30 sec, in der Zwischenzeit ist aber der Druck bei schnellen Reaktionen bereits wieder abgefallen. Obige Grösse wurde deshalb mit inaktivem Katalysator bestimmt. Die Abweichung vom idealen Gasgesetz - am grössten bei Äthan - macht ebenfalls noch eine kleine Korrektur notwendig. Die Virialkoeffizienten der Gemische setzen sich linear nach dem Partialdruck aus denen der einzelnen Komponenten zusammen; eine Regel, die zutrifft, wenn die Abweichungen vom idealen Gasgesetz nicht zu gross sind.

Ergebnisse

1. Vergiftungs- und Alterungserscheinungen

Bei der grossen Zahl von Einzelversuchen, die zur Ermittlung der Kinetik durchzuführen sind, ist notwendige Voraussetzung, dass die Aktivität des Katalysators sich wenig ändert oder zumindest durch geeignete Vorbehandlung reproduzierbar ist.

Diese Forderung birgt bei der Äthylenhydrierung Schwierigkeiten in sich. Reversible und irreversible Vergiftungserscheinungen wurden bei allen früheren Untersuchungen beobachtet, wobei über den Vergiftungsmechanismus ebenso wenig endgültige Klarheit besteht wie über die Kinetik selbst. Nach der im allgemeinen vertretenen Auffassung geht adsorbiertes Äthylen auf der Oberfläche in einen nicht mehr reaktionsfähigen Zustand über und vergiftet hierdurch den Katalysator.

Genügend Vakuumarbeiten sind zu diesem Problem durchgeführt, so dass bei den hier vorliegenden Bedingungen keine weitere Klärung erwartet werden konnte. Doch müssen die diesbezüglichen Beobachtungen angeführt werden.

Im folgenden sei zwischen porösem und nichtporösem Katalysator unterschieden. Ersterer trägt eine mehrere μ dicke, kristalline poröse Nickelschicht, während letzterer diese nicht aufweist. Seine Oberfläche unterscheidet sich deshalb nur um einen Rauigkeitsfaktor von der aus den geometrischen Abmessungen berechneten Oberfläche. Inwieweit diese Behauptung zutrifft, wird in dem nächsten Abschnitt gezeigt.

Die Aktivität beider Arten von Katalysatoren ist unmittelbar nach der Reaktion wesentlich höher als in den nachfolgenden Versuchen (hierzu vgl. Zeile 2 mit 3 und Zeile 4 mit 5 in Tabelle 4, S. 20). Nachreduktion kann die Aktivität zwar wieder um einen geringen Betrag erhöhen, doch wird der anfängliche Wert bei weitem nicht erreicht. Poröser Katalysator, bei höheren Temperaturen nachreduziert, fängt ausserdem an zu sintern, verliert seine poröse Deckschicht und wird zum nichtporösen Katalysator, wie neben der direkten Beobachtung auch der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten zeigt (hierzu vgl. Zeile 8 bis 11 mit Zeile 3 in Tabelle 4, S. 20).

Tabelle 4

Zeile	Katalysator-Nr.	Schichtdicke (μ)	Bemerkung	Versuch-Nr.	Katalysator-Temperatur ϑ_K ($^{\circ}\text{C}$)	Äthylenpartialdruck p_{en} (kp/cm 2)	reduz. Reaktionsgeschwindigkeit v/p_w ($\frac{1}{\text{min}} \cdot 10^3$) ++)
1	9	nichtporös	-	241	58	3,5	0,35
2	9	nichtporös	-	241	158	3,9	17,0
3	9	nichtporös	-	243	158	3,9	1,4
4	10	porös	Anfangsaktivität	244	58	3,5	24,0
5	10	porös	-	273	58	3,5	1,0
6	10	porös	-	263-266	158	3,9	56,0
7	7	porös	2-3	207	181	3,9	25,0
8	7	nichtporös	-	219	145	3,9	0,65
9	7	nichtporös	gealtert bei 590 $^{\circ}\text{C}$	219	163	3,9 *	1,4
10	7	nichtporös	"	219	182	3,9 *	1,2
11	4	nichtporös	-	191	228	3,8	4,2 **)

+) In den angegebenen Versuchen ist der Äthylenpartialdruck gleich dem Wasserstoffpartialdruck

*) umgerechnet von $p_{\text{en}} = 3,5$ bzw. 3,7 auf 3,9

**) Der Faktor 3 gegenüber Zeile 3, 9 und 10 ist möglicherweise durch die hohe Nachreaktionstemperatur zu erklären.

++) Zwar gilt $v/p_w = f'(p_{\text{en}})$, jedoch hat dies keinen Einfluss auf die aus dieser Tabelle gezogenen Folgerungen, da $p_{\text{en}} \approx p_w$ nahezu konstant ist (vorletzte Spalte).

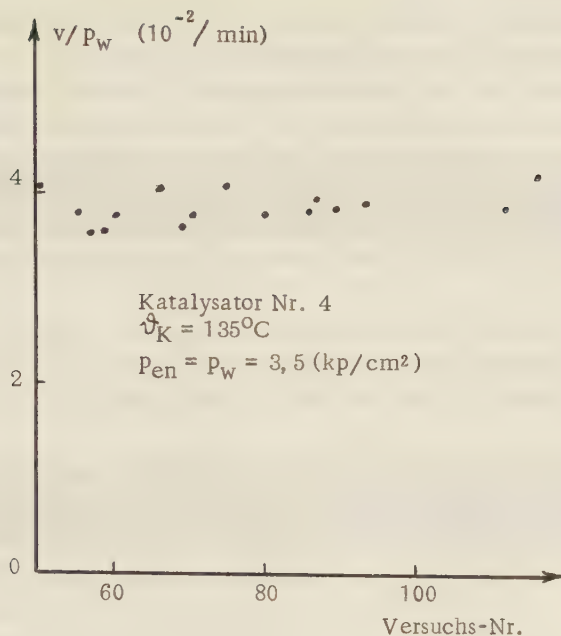


Abb. 11

Zu Reihenmessungen eignet sich am besten poröser Katalysator, der, bei niedrigen Temperaturen in Betrieb genommen, sich nach dem anfänglichen Aktivitätsverlust als sehr konstant erweist, (s. Abb. 11). Jedoch treten gelegentlich grössere, spontane Schwankungen auf, und bei höheren Temperaturen (über 160°C) wurde langsam fortschreitende Vergiftung beobachtet. Sichernde Kontrollversuche sind deshalb immer notwendig. Konstante Ergebnisse können auch erhalten werden, wenn der Katalysator wie oben vorbehandelt und vor jedem Einzelversuch bei Temperaturen von 180 bis 250°C nachreduziert wird. Der nichtporöse Katalysator liefert nur mit den Anfangsaktivitäten gut messbare Reaktionsgeschwindigkeiten.

Zuletzt sei dem häufigen Einwand begegnet, die Gase könnten in geringer Konzentration vergiftende Substanzen enthalten. In der in Abbildung 11 gezeigten Kontrollversuchsserie passierten das Reaktionsgefäß ungefähr 350 Liter Wasserstoff und 30 Liter Äthylen, insgesamt etwa 10^{25} Moleküle. Die Oberfläche von Katalysator Nr. 4 beträgt ungefähr 30 cm^2 , also $3 \cdot 10^{16}$ Nickelatomplätze. Ein irreversibles Gift, in einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-8}$ in den Ausgangsgasen enthalten, hätte demnach den Katalysator bereits vollständig vergiftet.

2. Diffusionseinfluss

Je grösser die Reaktionsgeschwindigkeit und je kleiner die Diffusionsgeschwindigkeit ist, desto eher ist mit geschwindigkeitsbestimmendem An- bzw. Abtransport der Reaktionspartner bzw. des Reaktionsproduktes zu rechnen. Bei den gegebenen Verhältnissen konnte eine Verfälschung der wahren Kinetik der Oberflächenreaktion hierdurch leicht auftreten, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck zu-, die Diffusionsgeschwindigkeit dagegen mit ihm abnimmt. Eine exakte Rechnung ist im vorliegenden Fall nicht möglich, jedoch soll eine stark vereinfachte, durch experimentelle Beobachtungen ergänzte Überlegung im folgenden wiedergegeben werden.

Getrennt voneinander können betrachtet werden der Transport vom freien Gasraum bis zur begrenzenden Oberfläche und die Diffusion von dieser bis in das Innere der porösen Nickeldeckschicht. Letztere entfällt bei den nichtporösen Katalysatoren.

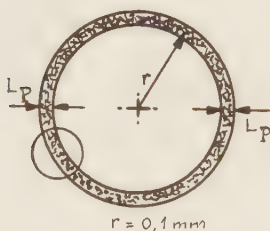


Abb. 12

Zur Berechnung der Porendiffusion ^{†)} müssen mittlerer Porenradius r_p , Porenlänge L_p und Porositätsfaktor Θ_p bekannt sein (s. Abb. 12). Die Nickeldeckschicht kann leicht vom massiven Material gelöst, L_p also unter dem Messmikroskop gemessen werden. Die Porosität Θ_p hat den für Katalysatoren häufigen Wert von 0,5, weil oxydierter und reduzierter Draht gleichen Durchmesser haben und dessen Zunahme bei der Oxydation dem Wert von L_p , d.h. pro Schicht dem Wert $L_p/2$ entspricht. Der mittlere Porenradius ist kleiner als die mikroskopische Auflösungsgrenze; aus elektronenmikroskopischen Schattenaufnahmen (s. Abb. 13) lässt sich die Grösse ungefähr abschätzen. Die Randkonturen (s. Abb. 13c) sind in der Grössenordnung

von 500-1000 Å; die Einzelkristalle, aus denen sich die Nickeldeckschicht zusammensetzt, sind also mit Sicherheit noch grösser, da ihre Schatten sich gegenseitig überlappen. Das Profil des bei 640°C reduzierten Katalysators Nr. 9 lässt gut die wesentlich glattere Oberfläche erkennen (s. Abb. 13d). Dass die Oberfläche dieses Katalysators bis auf einen unbestimmten Rauheitsfaktor der geometrischen entspricht, wird ausserdem durch das Fehlen der Deckschicht bestätigt und auch durch die Tatsache, dass bei sehr hohen Temperaturen gealterter Draht keine geringere Aktivität aufweist (hierzu vgl. in Tabelle 4 Zeile 11 mit

^{†)} als Grundlage wurde der Aufsatz von A. Wheeler verwendet (Lit. 21)

Abb. 13 ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN



- a) Ausgangsmaterial - blanker, gezogener Draht - unter Metallmikroskop deutliche Ziehriefen in Längsrichtung - hier nicht erkennbar.



- b) oxydierter Draht



- c) Katalysator Nr. 8 - Reduktion bei 340°C - Porenlänge 3 μ



- d) Katalysator Nr. 9 - Reduktion bei 640°C - nichtporös.



1 μ

Zeile 3, 9 und 10). Ist F_g die geometrische und F_T die gesamte Oberfläche, so gilt bei einem Porositätsfaktor $\Theta_p = 0,5$:

$$(24) \quad F_T = F_g \cdot \frac{L_p}{r_p}$$

vorausgesetzt, dass $L_p \gg r_p$. Da die geometrische Oberfläche der verwendeten Katalysatoren, ob porös oder nichtporös, nahezu gleich ist, ergibt sich mit den Werten aus Tabelle 4 (Zeile 1 u. 2, 3 u. 6, 7 u. 10) nach Gleichung (24) für den Porenradius r_p ein Wert von 700-1200 Å, in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen [†]).

Dieses Ergebnis erlaubt den Schluss, dass bei den vorliegenden Verhältnissen noch nicht mit Knudsen-Diffusion gerechnet werden muss. Je kleiner nämlich der Porenradius im Verhältnis zur freien Weglänge λ der Gasmoleküle ist, desto kleiner ist auch der Porendiffusionskoeffizient:

$$(25) \quad D_p = D (1 - e^{-2r_p/\lambda})$$

Für eine Katalysatortemperatur von 200°C, einen Druck von 5 kp/cm², eine mittlere freie Weglänge λ von $2,3 \cdot 10^{-6}$ cm (Äthylen) und niedrig geschätzten Porenradius $r_p = 500$ Å ergibt sich nach (25) eine Abweichung von 1,3% gegenüber dem normalen Diffusionskoeffizienten D. Bei Wasserstoff ist die Abweichung unter gleichen Bedingungen ca. 17%, jedoch ist hier auch der normale Diffusionskoeffizient ungefähr 10mal so gross wie bei Äthylen. Für die Druck- und Temperaturabhängigkeit von D kann gesetzt werden:

$$(26) \quad D = D_0 \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}$$

$p_0 = 1 \text{ kp/cm}^2$
 $p \text{ in kp/cm}^2$
 $T_0 = 273^\circ\text{K}$

wobei im folgenden für D_0 mit 0,1 cm²/s ein dem ungünstigsten Gemisch entsprechender Wert verwendet wird.

Nach E.W. Thiele (Lit. 23) lässt sich die Konzentrationsverteilung in der einzelnen Pore berechnen. Die Konzentration des Reaktionsproduktes c_{an} nimmt zum Porenende hin zu, die des Äthylens fällt ab. Für die Wasserstoffkonzentration kann angenommen werden, dass sie über die ganze Porenlänge konstant ist.

[†]) Aus Adsorptionsmessungen von A.Eucken (Lit. 22) lässt sich für aus Nickelcarbonat und -nitrat gewonnenem Kontakt ein Porenradius von ca. 1000 Å berechnen. Für Raney-Nickel ergeben sich Werte von 100- Å.

Dies beschreibt die Verhältnisse am besten, weil Wasserstoff einen höheren Selbstdiffusionskoeffizienten hat (s. Abb. 14).

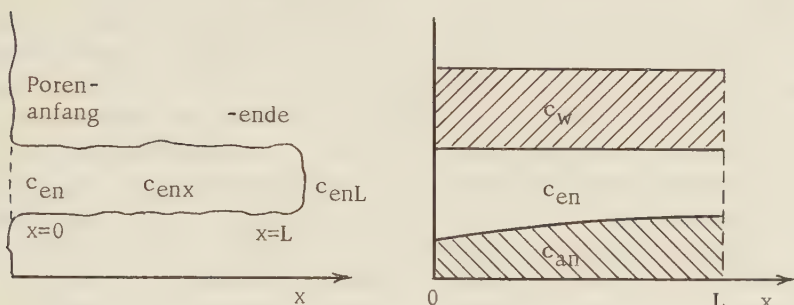


Abb. 14

Es gilt dann

$$(27) \quad \frac{c_{enx}}{c_{en}} = \frac{e^{h(1-x/L_p)} + e^{-h(1-x/L_p)}}{e^h + e^{-h}}$$

mit (28) $h = L_p \sqrt{(2k^+)/(r_p D)}$

und (29) $v = F_T \cdot k^+ \cdot c_{en} \cdot c_w = F_T \cdot k^+ \cdot c_{en}$,

wobei v in Molekülen/sec und c_{en} in Molekülen/cm³ berechnet wird:

$$(30) \quad v = L_o \frac{T_o}{T_G} \frac{(V + V_F)}{V_M} \frac{\Delta p / \Delta t}{60 \cdot 1,03} \quad \frac{\Delta p / \Delta t \text{ in kp}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})}{p_{en} \text{ in kp}/\text{cm}^2}$$

$$(31) \quad c_{en} = L_o \frac{T_o}{T} \frac{1}{V_M} \frac{p_{en}}{1,03}$$

$V, V_F \text{ und } V_M \text{ in cm}^3$
 $V_M = \text{Molvolumen}$
 $L_o = \text{Loschmidtsche Zahl}$
 $T_G = \text{Gefäßtemperatur in } ^\circ\text{K}$

Setzt man Gleichung (24), (26) und (29) bis (31) mit festen Versuchsbedingungen

$$L_p = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}, F_g = 0,45 \text{ cm}^2, V + V_F = 115 \text{ cm}^3$$

in Gleichung (28) ein und nimmt man für die Variablen extrem ungünstige Arbeitsbedingungen an, wie

$$\Delta p / \Delta t = 0,5 \text{ kp}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min}), \quad p = 16 \text{ kp}/\text{cm}^2, \quad p_{\text{en}} = 4 \text{ kp}/\text{cm}^2,$$

$$T_G = 310^\circ\text{K}, \quad T = 410^\circ\text{K}$$

so ergibt sich

$$h = 0,25.$$

Das Konzentrationsverhältnis zwischen Porenende und -anfang

$$(32) \quad \frac{c_{\text{enL}}}{c_{\text{en}}} = \frac{2}{e^h + e^{-h}} \quad (\text{s. Gl. (27)})$$

ist demnach für $h = 0,25$ gleich 0.97; mit 3% der Äthylenkonzentration ist die Differenz also sehr gering. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird sogar nur um 1,6% vermindert (s. Lit. 23).

Hinzuzufügen ist noch, dass der Porenradius r_p in obige Rechnung nicht eingeht, wie sich zeigt, wenn man k^+ in Gleichung (28) durch (29) ausdrückt und F_T nach Gleichung (24) berechnet. Bei exakter Rechnung müsste berücksichtigt werden, dass die Reaktion unter Volumabnahme verläuft und zusätzlich eine Poiseuillesche Strömung auftritt, die jedoch nur beschleunigend wirkt. Auch wenn die Reaktion nullter Ordnung und nicht, wie oben angenommen, erster Ordnung nach Äthylen verläuft, wird der Porendiffusionseinfluss geringer.

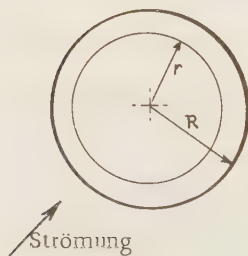


Abb. 15

Die Transportvorgänge im freien Gasraum werden durch Strömung und Konvektion bestimmt. Die Strömungsgeschwindigkeit ist am Draht gleich 0 und nimmt mit der Entfernung von ihm zu (Prandtsche Grenzschicht). Zweckmässige Modellvorstellung ist daher, dass innerhalb eines Kreises mit dem Radius R das Gas sich in Ruhe befindet, ausserhalb desselben jedoch vollständig durchmischt wird (Abb. 15). Für den Bereich innerhalb von R können dann die normalen Diffusionsgleichungen angesetzt werden.

Lässt man auch hier den beschleunigenden Einfluss der gleichzeitigen Volumenabnahme ausser acht und nimmt man wieder an, dass die Wasserstoffkonzentration überall gleich ist, so ergibt sich für die Differenz der Äthylenkonzentration:

$$(33) \quad c_{\text{enR}} - c_{\text{enr}} = \frac{v}{D \cdot 2L} \cdot \ln \frac{R}{r} \quad \begin{array}{l} L = \text{Länge des Drahtes} \\ \text{in cm} \end{array}$$

Die fiktive und sehr komplexe Grösse R ist am besten aus dem Experiment zu bestimmen. Abbildung 16 zeigt das Ergebnis einiger Versuche mit einem Zusatz von Argon in der gleichen Menge wie die Reaktionspartner. Bei 147°C und Geschwindigkeiten von mehr als $0,12 \text{ kp}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ist ein deutlicher Einfluss des Inertgases zu sehen. Setzt man die hieraus zu entnehmenden Werte in Gleichung (33) ein, so erhält man für R/r den Wert 1,3, bei einem Drahtdurchmesser von $r = 0,1 \text{ mm}$ für R demnach $0,13 \text{ mm}$ und für die Differenz $R - r$ einen Wert von $0,03 \text{ mm}$, der auch der Erwartung entspricht. Bei tieferen Temperaturen ist der Diffusionseinfluss schon bei niedrigeren Geschwindigkeiten zu bemerken, mit höherer Temperatur wird er kleiner. Die Temperaturabhängigkeit entspricht nicht dem $T^{3/2}$ -Gesetz. Messpunkte, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit über dem der jeweiligen Temperatur entsprechendem kritischen Wert lag, wurden zur kinetischen Auswertung nicht herangezogen.

Wesentliches Ergebnis ist, dass bei kleiner Porenlänge nicht die Porendiffusion, sondern der normale Antransport aus dem freien Gasraum trotz günstiger Konvektions- und Strömungsverhältnisse geschwindigkeitsbestimmend sein kann.

3. Ordnung nach dem Wasserstoff

Zuerst musste die in die Gleichungen (3) bis (5) eingehende Voraussetzung, dass Äthylen wesentlich stärker als Wasserstoff adsorbiert wird, geprüft werden. Trifft sie zu, so muss die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Wasserstoffpartialdruck sein. Hierzu wurde eine Reihe von Versuchen mit unterschiedlichem Füllverhältnis durchgeführt. Für festen Äthylendruck lässt sich dann die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffdruck berechnen.

Benutzt wurde der Ansatz

$$(34) \quad v = C \cdot p_w^m$$

und durch doppellogarithmische Auftragung sowie Ausgleichsrechnung der Exponent m mit seinem Fehler Δm ermittelt. Die so gewonnenen Werte für m sind in Tabelle 5 mit den Versuchsbedingungen zusammengefasst. In der letzten Spalte stehen die Reaktionsgeschwindigkeiten für die höchsten Wasserstoffpartialdrucke; sie liegen zum Teil schon in einem Bereich, in dem nach vorigem Abschnitt geschwindigkeitsbeeinflussende Diffusion nicht ausgeschlossen ist. Dass trotzdem keine systematische Abweichung von der ersten Ordnung auftritt, dürfte wohl auf grössere Diffusionsgeschwindigkeit in wasserstoffreicheren Gemischen zurückzuführen sein. Um solches Verhalten quantitativ zu berechnen, müsste die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D berücksichtigt werden; dann ergeben sich jedoch elementar nicht mehr lösbare Gleichungen.

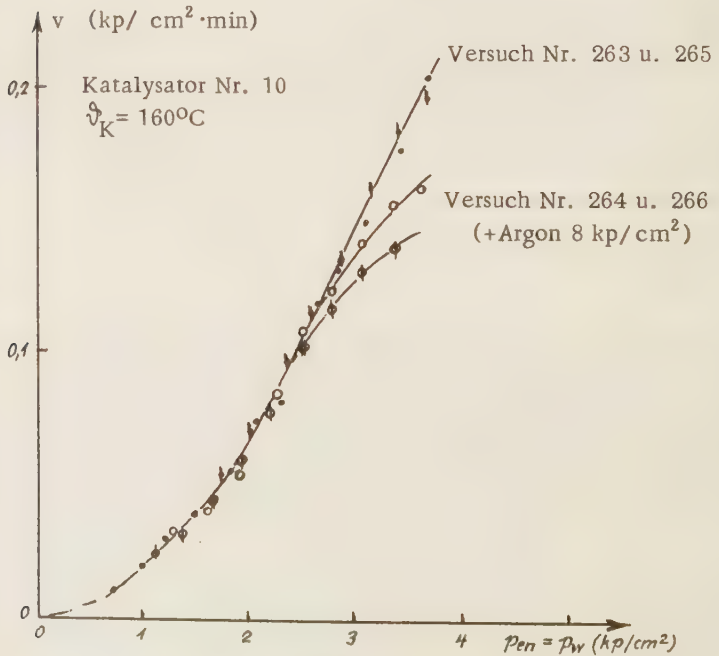
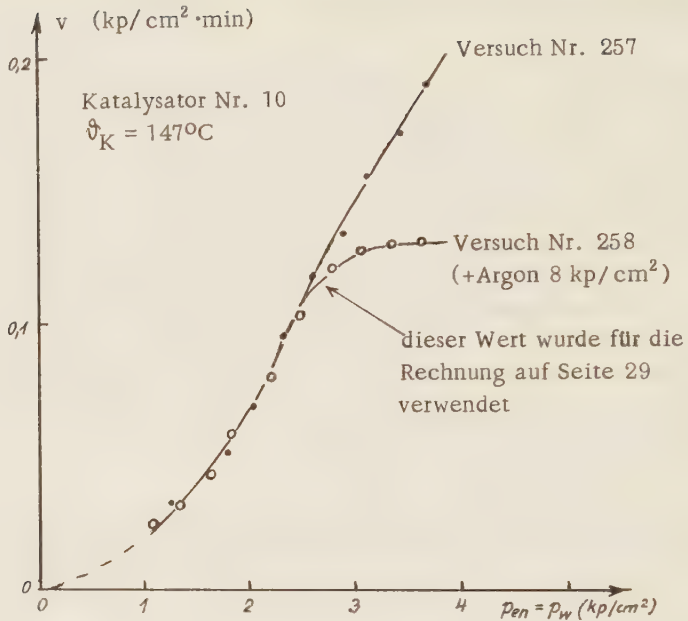


Abb. 16

Tabelle 5

Versuchs-Nr.	Katalysator-Nr.	Temperatur t_K (°C)	Äthylen P_{en} (kp/cm ²)	Partialdruck Wasserstoff P_w (kp/cm ²)	Reaktions- ordnung m	Fehler Δm	Maximale Geschwindigkeit v_{max} (kp/cm ² · min)
77, 79-82	4	188	1,0	1,0 bis 5,2	0,98	$\pm 0,03$	0,20
"	"	"	3,0	3,0 bis 7,1	1,02	$\pm 0,03$	0,43
76, 83-85	4	188	0,5	0,5 bis 4,6	1,00	$\pm 0,05$	0,13
"	"	"	1,5	1,5 bis 5,6	1,03	$\pm 0,04$	0,29
87, 89, 91-93	4	135	1,0	1,0 bis 5,2	0,96	$\pm 0,03$	0,12
"	"	135	3,0	3,0 bis 7,1	0,98	$\pm 0,03$	0,25
97, 99-100	4	168	2,0	2,0 bis 6,2	1,00	$\pm 0,03$	0,19
"	"	"	3,5	3,5 bis 7,6	1,00	$\pm 0,03$	0,26
102, 104, 109	4	188	1,5	1,5 bis 5,7	1,03	$\pm 0,06$	0,21
105, 106, 108	4	188	1,0	1,0 bis 5,1	0,89	$\pm 0,08$	0,17
"	"	"	1,5	1,5 bis 5,6	0,87	$\pm 0,09$	0,24
112-114, 116	4	135	2,5	2,5 bis 6,6	0,90	$\pm 0,03$	0,18
"	"	"	3,5	3,5 bis 7,6	0,90	$\pm 0,08$	0,25
228-230	8	160	2,0	2,0 bis 6,1	1,02	$\pm 0,05$	0,13
"	"	"	4,0	4,0 bis 8,0	1,01	$\pm 0,06$	0,24
234-238	8	160	2,0	2,0 bis 6,1	0,97	$\pm 0,05$	0,09
271, 275, 281	10	147	1,0	1,0 bis 5,2	1,01	$\pm 0,03$	0,09
"	"	"	2,0	2,0 bis 6,1	0,97	$\pm 0,03$	0,16

Der aus Tabelle 5 gewonnene Mittelwert für m

$$m = 0,97 \pm 0,07$$

ergibt innerhalb seines Fehlers eindeutig erste Ordnung nach dem Wasserstoff-partialdruck. Alle Schwankungen sind statistisch und können durch Aktivitätsänderungen erklärt werden. Wichtig ist, dass auch bei kleinen Äthylenpartialdrucken keine systematischen Abweichungen auftreten. Eine Adsorptionsverdrängung des Äthylen durch Wasserstoff würde sich gerade hier bemerkbar machen.

4. Ordnung nach dem Äthylen

Die erwiesene lineare Ordnung nach dem Wasserstoff erlaubt, die reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit v/p_w lediglich als Funktion des Äthylenpartialdruckes auszudrücken. Das gesamte Untersuchungsmaterial wurde nach Abschluss der Experimente kritisch daraufhin gesichtet, ob ein Maximum in Abhängigkeit vom Äthylenpartialdruck existiert (vgl. S. 2). Lässt man die Messpunkte ausser Betracht, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch ist, dass - wie oben gezeigt - geschwindigkeitsbestimmende Diffusion auftreten könnte, so ist bei allen verbleibenden Kurven kein Druckmaximum zu finden. Die Abhängigkeit nach dem Äthylendruck entspricht durchweg dem Verlauf einer Langmuirschen Adsorptionsisotherme, kinetisch also dem Eley-Rideal-Mechanismus.

In Abb. 17 ist die reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit eines Versuches in Abhängigkeit vom Äthylendruck aufgetragen. Die Auswertung nach der integrierten Form (Gleichung (23), S. 18) der für den Eley-Rideal-Mechanismus gültigen Gleichung (4), S. 2, zeigt die geforderte lineare Abhängigkeit (Abb. 18). Wertet man den gleichen Versuch nach Gleichung (21), S. 17, aus, so erhält man ebenfalls eine Gerade (Abb. 19), jedoch nicht mehr, wenn man die dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus entsprechende Gleichung (20), S. 17, auf das Versuchsergebnis anwendet (Abb. 20).

Es zeigte sich, dass bei der vorliegenden Messgenauigkeit eine klare Unterscheidung zwischen beiden Mechanismen nur dann möglich ist, wenn das Produkt $a \cdot p_{\text{Pen,max}}$ gross genug (ungefähr > 2) ist, wobei $p_{\text{Pen,max}}$ den höchsten Äthylenpartialdruck des jeweiligen Versuches bedeutet. Abschliessend sind in Tabelle 6 alle Versuche, für die dieses Merkmal zutrifft, zusammengefasst und zwar ist die für die verschiedenen Grössenklassen von $a \cdot p_{\text{Pen,max}}$ durchgeführte Versuchszahl angegeben.

Tabelle 6

$a \cdot p_{\text{Pen,max}}$	2-3	3-5	5-10	10-100
Versuchszahl	14	22	10	2

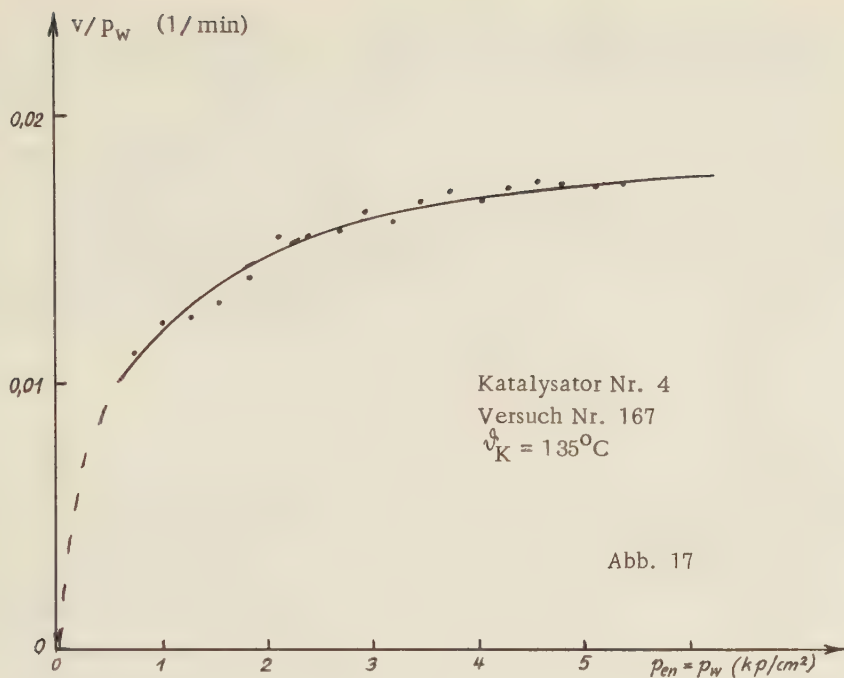


Abb. 17

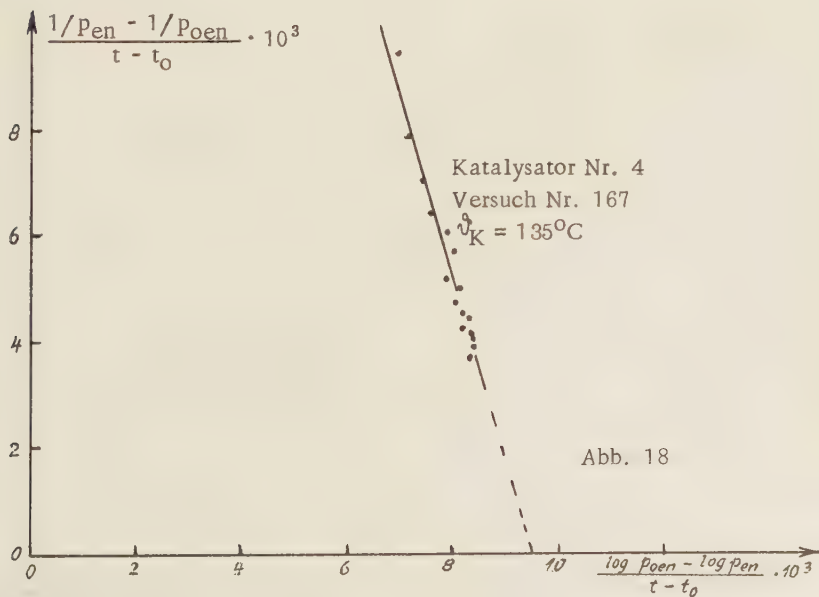
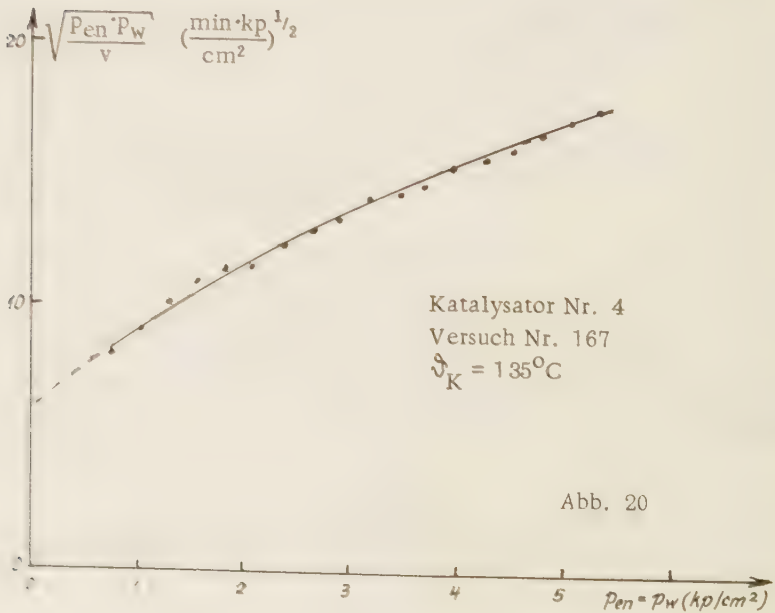
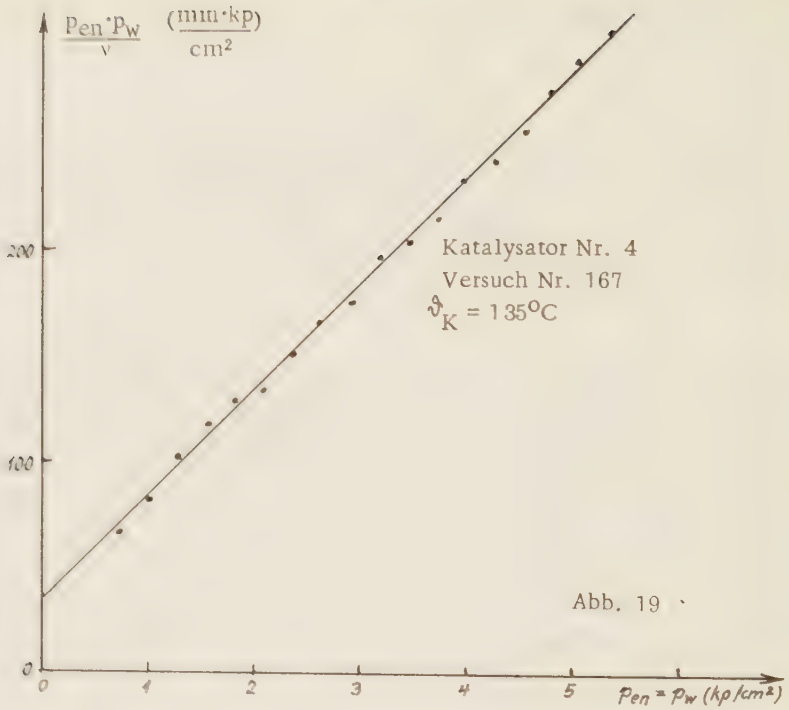


Abb. 18



Die summarisch wiedergegebenen Versuche waren stets besser durch den Eley-Rideal- als durch den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus formelmässig darzustellen.

5. Temperaturabhängigkeit

Wie die vorhergehenden Abschnitte zeigen, lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit v in Abhängigkeit von den Partialdrücken der Reaktionspartner für jede Temperatur durch Gleichung (4), S. 2, ausdrücken. Für die temperaturabhängigen Konstanten k und a sind die Ansätze

$$(6) \quad a = a_0 \cdot e^{\lambda_{en}/RT} \quad (S. 2)$$

$$\text{und } (35) \quad k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$

sinnvoll, wobei E die wahre Aktivierungsenergie in kcal/Mol und k_0 den Häufigkeitsfaktor bedeuten, wenn man den der Gleichung (4) entsprechenden Eley-Rideal-Mechanismus zugrunde legt. Nach Gleichung (21), S. 17, lassen sich aus einer Einzelmessung, wie z.B. Versuch Nr. 167 (Abb. 17-20), die beiden Konstanten

$$(36) \quad A^* = 1/(k \cdot a) \quad \text{und} \quad (37) \quad B^* = 1/k$$

ermitteln.

Trägt man $\log(k \cdot a)$ und $\log k$ gegen $1/T$ auf, so muss sich nach Gleichung (6) und (35) eine lineare Abhängigkeit ergeben. In einer ausgedehnten Versuchsserie wurde diese bestimmt; das Ergebnis ist in Abb. 21 und 23 graphisch dargestellt. Da das untersuchte Temperaturintervall mit 140°C relativ gross ist, wird die Messunsicherheit teilweise kompensiert. Bei hohen Temperaturen, bei denen nahezu erste Ordnung nach Äthylen gilt, lässt sich die Konstante $(k \cdot a)$, bei niedrigen Temperaturen und nahezu nullter Ordnung nach Äthylen die Konstante k gut bestimmen. Die Konstante a wurde aus dem Quotienten von $(k \cdot a)$, und k berechnet, ihr Wert ist für sich allein betrachtet im vorliegenden Falle im mittleren Temperaturintervall mit der grössten Sicherheit anzugeben (Abb. 22). Für hohe Temperaturen ist die scheinbare Aktivierungswärme der Reaktion leicht negativ (Abb. 23), für niedrige Temperaturen positiv mit einem Wert, der Abb. 21 entspricht. Das Ergebnis in Zahlen ist in Tabelle 7 (Zeile 1) wiedergegeben. Der verwendete Katalysator Nr. 10 ist, wie aus Tabelle 4 (S. 20), Zeile 4-6, ersichtlich, porös und wurde nach dem anfänglichen Aktivitätsverlust nicht mehr nachreduziert.

Etwas abweichende Werte wurden bei einem Katalysator erhalten, der vor jedem Einzelversuch bei 190°C nachreduziert wurde (Tab. 7, Zeile 2).

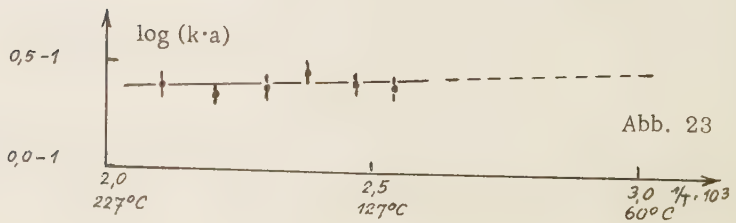
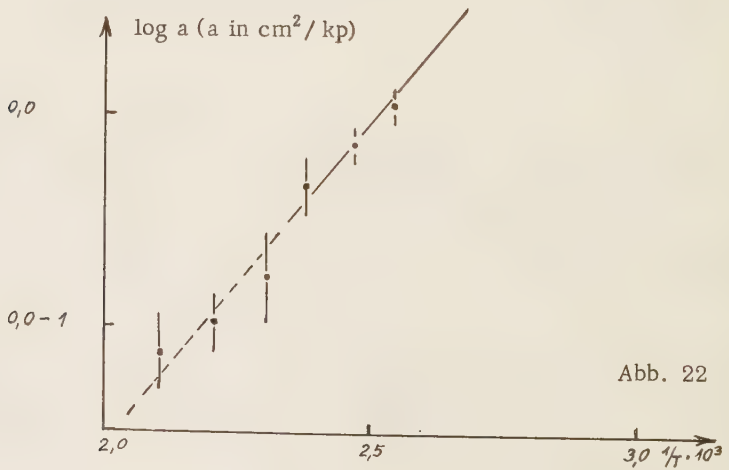
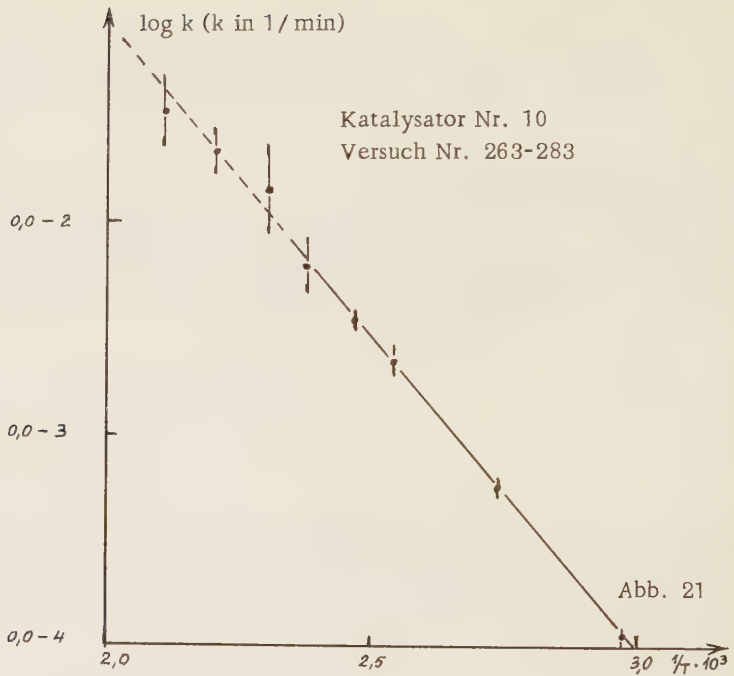


Tabelle 7

Zelle	Katalysatorart	Nr.	Druck Pen (Torr) bis zu	Temperatur- bereich ($^{\circ}\text{C}$)	Aktivierungs- energie E (kcal/Mol)	Adsorptions- wärme λ_{en} (kcal/Mol)	E - λ_{en} ⁺ (kcal/Mol)	Literatur
1	porös	10	2200	62-201	$13,4 \pm 0,6$	$13,6 \pm 1,2$	$-0,2 \pm 0,6$	diese Arbeit
2	porös, nach- reduziert	4	1500	135-190	$15,5 \pm 2,0$	$20,0 \pm 4,0$		"
3	nichtporös	9	3000	58-158	$11,0 \pm 3,0$			"
4	porös, Diffusi- ons Einfluss	4	1500-3000	135-190	$(6,0 \pm 1,0)$	$(8,0 \pm 3,0)$		"
5	Nickelband		0,08	45-120	$7,3 \pm 0,4$	$17,3 \pm 2,0$		zur Strassen ⁺⁺ (Lit. 24)
6	Raney- Nickel	NiSi IV	250	0-180	$6,3 \pm 1,0$	$13,7 \pm 3,0$		Schwab, Zorn (Lit. 8)
7	Nickel- pulver	IV u. VII	150	(-78) - 0	$6,3 \pm 0,3$			Toyama (Lit. 13)
8	Nickeldraht	I u. II	50	99-165	$13,5 \pm 2,0$	$14,9 \pm 1,0$	$-1,4 \pm 1,6$	Toyama (Lit. 26)
9	Nickelfilm		ca. 300	(-80)-150	$10,7 \pm 0,5$			Beeck (Lit. 11, 27)
10	Nickeldraht		ca. 50	70-100	$13,8 \pm 1,2$ ^x			Twigg, Rideal (Lit. 28)
11	Nickel auf Kieselsäure		ca. 200	(-78) - 0	$8,4 \pm 0,5$			de Boer (Lit. 6)

⁺) nur gemessene Werte angegeben

⁺⁺) berechnet von G.-M. Schwab (Lit. 7)

^x) Bei höheren Temperaturen als 100°C beobachten die Autoren einen Abfall von E.

Dies lässt sich trotz der durch das kleinere Temperaturintervall bedingten grösseren Streuungen noch erkennen. Durch die Vorbehandlung scheint ein anderer Oberflächenzustand vorzuliegen. Für den nichtporösen Katalysator Nr. 9 (Tabelle 4, Zeile 1-2) mit Anfangsaktivität konnte in einem einzigen Versuch durch rasche Temperaturvariation der Wert von E mit einiger Sicherheit bestimmt werden (Tab. 7, Zeile 3). Wertet man Ergebnisse aus, bei denen geschwindigkeitsbeeinflussende Diffusion auftritt, so erhält man für E und λ_{en} wesentlich geringere Werte. Die Erklärung dafür ist, dass in diesem Falle mit höherwerdender Temperatur die ursprünglich erste Ordnung zu gebrochener Ordnung mit niedrigeren Geschwindigkeiten verfälscht wird und deshalb die Konstanten a und k nicht so schnell zu-, bzw. abnehmen, wie es ohne Diffusionseinfluss der Fall wäre.

Diskussion

Der in dieser Arbeit verwendete Äthylenpartialdruck von maximal 5 kp/cm^2 liegt um eine Grössenordnung und mehr über dem in den bisherigen Arbeiten verwendeten Partialdruck. Geschwindigkeitsbestimmende Diffusion spielte eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle. Es lässt sich zeigen, dass bei einem Versuch, den Druckbereich um eine weitere Grössenordnung zu erhöhen, schon grundsätzliche Schwierigkeiten auftreten würden. Unter den vorliegenden apparativen Bedingungen würde z.B. bei einem Gesamtdruck von 100 kp/cm^2 ein Diffusionseinfluss schon bei Reaktionsgeschwindigkeiten von mehr als $0,01 \text{ kp}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ zu erwarten sein, wenn man die bei niedrigeren Drucken gewonnenen Werte (Abb. 16) nach Gleichung (26), S. 24, auf 100 kp/cm^2 umrechnet. Ein Umsatz von 1 kp/cm^2 könnte bei einer Geschwindigkeit von $0,01 \text{ kp}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ erst in 100 Minuten erzielt werden, so dass ein anderes Verfahren als das hier angegebene statische oder ein Katalysator mit wesentlich grösserer Oberfläche verwendet werden müsste. Aber auch für solches Vorgehen zeichnet sich eine grundsätzliche Schwierigkeit ab. Die kleinste Reaktionsgeschwindigkeit pro geometrischer Flächeneinheit hat der nichtporöse Katalysator nach seinem anfänglichen Aktivitätsverlust (Tab. 4, Zeile 3). Bei hohen Drucken (z.B. $p_{\text{en}} = p_{\text{w}} = 50 \text{ kp/cm}^2$) und einer Temperatur von 160°C würde die Reaktionsgeschwindigkeit an diesem Katalysator ($F_{\text{g}} = 0,45 \text{ cm}^2$) schätzungsweise $0,1 \text{ kp}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ betragen, ein Diffusionseinfluss wäre nach obigem Grenzwert von $0,01 \text{ kp/cm}^2$ mit Sicherheit zu erwarten. Um die Kinetik der Oberflächenreaktion messen zu können, müssten sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten an der katalytisch wirksamen Oberfläche erzeugt werden, wodurch die auf Seite 26 eingeführte, der Prandtl'schen Grenzschicht entsprechende fiktive Grösse ($R - r$) verkleinert werden könnte. Der Übergang zur flüssigen Phase zeichnet sich ab. Denn für heterogene Reaktionen in Flüssigkeiten ist bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten bekannterweise der Diffusionsprozess geschwindigkeitsbestimmend. Es ergibt sich, dass heterogene katalytische Reaktionen bei hohem Druck zur kinetischen Analyse nur dann verwertbar sind, wenn wie hier ein Diffusionseinfluss vermieden wird.

In Übereinstimmung mit nahezu allen anderen Autoren wurde auch bei höheren Drucken erste Ordnung nach dem Wasserstoff gefunden. Gebrochene Ordnung stellten bisher nur G.-M. Schwab und H. Zorn (Lit. 8) und neuerdings de Boer (Lit. 6) fest. Bei ersteren zeigt die Kinetik, dass Wasserstoff und Äthylen unter gegenseitiger Verdrängung an gleichen Zentren adsorbiert werden, die Reaktion des adsorbierten Äthylens jedoch mit an getrennten Bezirken adsorbiertem Wasserstoff verläuft. Bei de Boer ist die Temperaturabhängigkeit der gebrochenen Ordnung nicht angegeben, so dass eine kinetische Deutung nicht möglich ist.

Das dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus entsprechende Druckmaximum konnte auch bei höheren Drucken nicht gefunden, ja für die vorliegenden Arbeitsbedingungen sogar als nicht möglich ausgeschlossen werden in voller Übereinstimmung mit den Niederdruckarbeiten von zur Strassen (Lit. 24), G.-M. Schwab und H. Zorn, O. Beeck (Lit. 11) sowie de Boer. Das viel diskutierte Maximum (Lit. 1, 12, 25) hatte an Nickel bisher nur O. Toyama (Lit. 13) und dies auch nur in schwacher Form festgestellt. Aus der Originalarbeit lassen sich (Fig. 4 und 5 und Fig. 8 und 10) näherungsweise die Adsorptionskoeffizienten bei 0°C und -78°C mit den Werten $a(0^{\circ}\text{C}) = 2 \cdot 10^{-2} (\text{Torr})^{-1}$ und $a(-78^{\circ}\text{C}) = 5 \cdot 10^{-2} (\text{Torr})^{-1}$ berechnen. Für λ_{en} würde sich hieraus nach Gleichung (6), S. 3, ein für eine Chemisorptionswärme viel zu geringer Wert von 1,2 kcal/Mol ergeben. Wenn sich nun schon die Realität des von O. Toyama gefundenen Maximums nicht durch eine vernünftige Adsorptionswärme bestätigen lässt, dann kann es ebenso auf anfängliche reversible Vergiftung, mögliche Diffusionseinflüsse oder wegen der Totvoluminas fehlerhaft durchgeführte Berechnung der Partialdrucke zurückzuführen sein. Auch findet de Boer unter ähnlichen Bedingungen nur nullte Ordnung.

Der in dieser Arbeit aus der kinetischen Analyse gefundene Wert für die Adsorptionswärme λ_{en} des Äthylen (Tab. 7, Zeile 1) lässt sich gut mit den älteren Angaben vergleichen (s. Tab. 8). Gleiches gilt für die Adsorptionskoeffizienten a_0 , die nach Gleichung (6), S. 3, aus den Werten der Adsorptionskoeffizienten a bei $1/T = 2,5 \cdot 10^{-3}$ (entspricht 127°C) durch Extrapolation nach $1/T = 0$ berechnet sind. Wegen der in die Rechnung eingehenden Unsicherheit der Adsorptionswärmen schwanken die Angaben für a_0 um eine Größenordnung und mehr. Sie liegen sämtlich unter dem Wert von $\text{ca. } 7 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}^{-1}$, der sich nach Lit. 1, S. 192, aus der statistischen Abschätzung ergibt. Dies beweist, dass wirklich Adsorptionswärmen gemessen sind. Die für die Temperatur von 127°C ($T = 400^{\circ}\text{K}$) angegebenen Werte von a sind bei den einzelnen Arbeiten sehr unterschiedlich und näherungsweise umso kleiner, je grösser der maximal verwendete Äthylenpartialdruck ist. Ähnliches, wenn auch in weit geringerem Masse, war in dieser Arbeit bei Variation des Äthylenanfangspartialdruckes festzustellen. So ergaben Versuche mit höherem Anfangspartialdruck etwas kleinere Reaktionsgeschwindigkeiten und Adsorptionskoeffizienten, im übrigen jedoch keine Abweichung von Gleichung (4), S. 2. Diese nicht weiter untersuchte Erscheinung hängt möglicherweise mit den auf S. 19 erwähnten Vergiftungserscheinungen zusammen.

Die von verschiedenen Autoren gefundenen Aktivierungswärmen E liegen nach Tabelle 7, zwischen 6 und 15 kcal/Mol, der in dieser Arbeit gemessene Wert von 13,4 kcal/Mol fügt sich gut ein. Nimmt man vorläufig für alle Untersuchungen den Eley-Rideal-Mechanismus (s. S. 2) an, dann lässt sich der sog. sterische Faktor f berechnen, d.h. das Verhältnis der pro Zeiteinheit umgesetzten

Tabelle 8

Literatur	Temperatur- bereich ($^{\circ}\text{C}$)	Pen, max (Torr)	Adsorptionswärme λ_{en} (kcal/Mol)	Adsorptionskoeffizient (Torr^{-1}) a_0 (bei $1/T=0$)	a bei $T=400^{\circ}\text{K}$
zur Strassen (Lit. 24)	45-120	0,08	$17,3 \pm 2,0$	$10^{-10} - 2 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^0$
Schwab, Zorn (Lit. 8)	0-180	200	$13,7 \pm 3,0$	$10^{-11} - 3 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Toyama (Lit. 26)	99-165	50	$14,9 \pm 1,0$	$3 \cdot 10^{-11} - 2 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$
diese Arbeit	62-201	2200	$13,6 \pm 1,2$	$10^{-11} - 2 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 9

Literatur	Gefäßtempe- ratur ($^{\circ}\text{C}$)	Katalysator- temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Aktivierungs- energie (kcal/Mol)	Reaktions- volumen (cm^3)	Katalysator- oberfläche (cm^2)	sterischer Faktor
zur Strassen (Lit. 24)	ca. 20	72	$7,3 \pm 0,4$	130	ca. 3-30	$10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$
Schwab, Zorn (Lit. 8)	ca. 80	127	$6,3 \pm 1,0$	ca. 200	200-1000	$5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$
Toyama (Lit. 13)	0	0	$6,3 \pm 0,3$	65	100-200	$10^{-4} - 10^{-3}$
Toyama (Lit. 26)	30	127	$13,5 \pm 2,0$	150	10-300	$10^{-2} - 4 \cdot 10^1$
Beeck (Lit. 27)			$10,7 \pm 0,5$			10^{-6}
diese Arbeit	40	72	$13,4 \pm 0,6$	115	20-100	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 7, Z.1

Moleküle zu der Zahl derer, die mit der notwendigen Aktivierungsenergie E aus dem Gasraum auf die Oberfläche stossen:

$$(37) \quad f = \frac{v}{dN/dt} \quad ^+)$$

O = Katalysatoroberfläche

$$\text{mit (38) } dN/dt = \frac{p_w \cdot O}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m_w \cdot k_B \cdot T}} \cdot e^{-E/RT} \quad m_w = \text{Masse des Wassermoleküls}$$

$k_B = \text{Boltzmann-Konstante}$

Zur Berechnung von f muss nach Gleichung (37) und (38) neben Reaktionsgeschwindigkeit v und Aktivierungsenergie auch die Katalysatoroberfläche O bekannt sein. Für diese Arbeit ergibt sich O aus den Überlegungen von S. 23 ff.; um die von den anderen Autoren nicht angegebenen Oberflächen abschätzen zu können, sind die hier gewonnenen Erfahrungen und die von A. Eucken (Lit. 22) durchgeführten Adsorptionsmessungen verwendet worden. Bei O. Beeck ist der sterische Faktor bereits in der Arbeit (Lit. 27) angegeben. Trotz der beträchtlichen Unsicherheiten lässt sich nach Tabelle 9 erkennen, dass die sterischen Faktoren zum Teil um Grössenordnungen kleiner als 1 sind. Noch relativ gross sind sie in dieser und in einer Arbeit von O. Toyama. Gerade hier sind auch die Aktivierungsenergien gross, so dass sich ein der Theta-Regel entsprechender Sachverhalt abzeichnet, wonach zu hohen Aktivierungswärmen auch grosse Häufigkeitsfaktoren gehören. Eine quantitative Formulierung ist aber bei dem geringen und unsicheren Material nicht möglich.

Der kleine sterische Faktor könnte nach O. Beeck mit der Annahme erklärt werden, dass aus dem Gasraum stossendes Äthylen mit adsorbiertem Wasserstoff reagiert, weil letzterer in geringerem Masse als Äthylen adsorbiert wird (s. Gleichung (5), S. 2). A. Eucken (Lit. 22, S. 118) findet jedoch unter Bedingungen, bei denen Äthylen zwar adsorbiert, aber nicht mehr im Gasraum vorhanden ist, noch merkbare Hydrierung. Auch scheint O. Beeck bereits in den Discussions of the Faraday Society 1950 nach einer Bemerkung von Eley (Lit. 29) von diesem Mechanismus Abstand genommen zu haben.

Es bleibt zu klären, welche Möglichkeiten bestehen, den niedrigen sterischen Faktor mit dem bestätigten Eley-Rideal-Mechanismus in Einklang zu bringen, ohne aktive Zentren anzunehmen. G.-M. Schwab und H. Zorn finden für die Kinetik den Ausdruck

$$(39) \quad v = \frac{k \cdot a \cdot p_{en} \cdot \Gamma_w}{1 + b \cdot p_w + a \cdot p_{en}} ,$$

⁺) Muss für $a \cdot p_{en} \gg 1$, d.h. vollständige Bedeckung mit Äthylen, berechnet werden.

unterteilen jedoch k wegen der niedrigen Aktivierungswärme in

$$(40) \quad k_w = k \cdot b' ,$$

wobei b' einen weiteren Adsorptionskoeffizienten für Wasserstoff darstellt. Mit der Annahme, dass $b' \cdot p_w$ sehr viel kleiner als 1 ist, kann man dann formulieren:

$$(41) \quad v = k_w \cdot \frac{a \cdot p_{en}}{1 + b \cdot p_w + a \cdot p_{en}} \cdot \frac{b' \cdot p_w}{1 + b' \cdot p_w} \quad +)$$

Dies bedeutet wiederum, dass nicht der mit Äthylen an gleichen Zentren adsorbierte Wasserstoff reagiert, aber ausserdem, dass die Reaktion nicht unbedingt über ein aus dem Gasraum stossendes Wasserstoffmolekül verlaufen muss. Nach G.-M. Schwab und H. Zorn hätte man sich vorzustellen, dass an von Äthylen stets unbedeckten Zentren adsorbierter Wasserstoff mit Äthylen reagiert. Die in Tabelle 7 ermittelten Aktivierungsenergien E würden sich nach Gleichung (40) um die aus b' berechneten Adsorptionswärmen für Wasserstoff zu wahren Aktivierungswärmen E_w erhöhen. Auch der niedrige sterische Faktor könnte dann wieder durch K. J. Laidlers Absolutberechnung (Lit. 12) erklärt werden.

Dass sich aus den kinetischen Analysen verschiedener Autoren so unterschiedliche Werte ergeben, ist wegen des weitgehend unbekannten Oberflächenzustandes nicht verwunderlich. Z.B. hat O. Beeck (Lit. 27) kalorimetrisch die Adsorptionswärme von Äthylen an Nickelfilmen mit Werten bis zu 60 kcal/Mol bei niedriger Bedeckung gemessen. Die aus der Kinetik ermittelten sind nach Tabelle 8 mit 13-17 kcal/Mol wesentlich kleiner. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass ein Teil der Oberfläche von nicht reaktionsfähigen (nach O. Beeck in Azetylenkomplexe übergegangenen) Äthylenmolekeln bedeckt ist. Die Annahme, dass je nach Herstellungs- und Arbeitsbedingungen dieser Vergiftungszustand unterschiedlich sein kann, steht zumindest nicht in Widerspruch zu der bisherigen Erfahrung und würde auch für die nach Tabellen 7, 8 und 9 so verschiedenen gefundenen Werte von E , λ_{en} und f eine zwanglose Erklärung sein.

+) Bei G.-M. Schwab und H. Zorn ist $b = b'$, bzw. $\lambda_w = \lambda_w'$ gesetzt, womit sich aus den Messungen die wahre Aktivierungswärme E_w zu 18,7 kcal/Mol berechnen lässt; $\lambda_w = 12,4$ kcal/Mol.

Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit sollte entschieden werden, ob bei höherem Druck für die Kinetik der katalytischen Äthylenhydrierung an Nickel der Langmuir-Hinshelwood- oder der Eley-Rideal-Mechanismus zutrifft. Hierzu wurde ein Messverfahren entwickelt. Die Möglichkeit einer Verfälschung der Messergebnisse durch Diffusionseinflüsse wurde genau untersucht und ausgeschlossen. Die Ergebnisse entsprechen in einem Temperaturbereich von 60 bis 200°C und einem Druckbereich von 0-10 kp/cm² dem Eley-Rideal-Mechanismus. Aus der vollständigen kinetischen Analyse ergeben sich für die Adsorptionswärme, die Aktivierungsenergie und den sterischen Faktor Werte, die sich gut mit den bei Niederdruckarbeiten gefundenen vergleichen lassen.

Literaturverzeichnis

- 1) Handbuch der Katalyse, Band V, Heterogene Katalyse, Springer-Verlag Wien 1957 - G.-M. Schwab, H. Noller und J. Block, Kinetik der heterogenen Katalyse, S. 246 bis 261.
- 2) H. E. Farnsworth und R. F. Woodcock, *Advances in Catalysis* 9 (1957) S. 123.
- 3) D. O. Schissler, S. O. Thompson und J. Turkevich, *Advances in Catalysis* 9 (1957) S. 37.
- 4) R. E. Cunningham und H. T. Gwathmey, *Advances in Catalysis* 9 (1957) S. 25.
- 5) H. T. Gwathmey und R. E. Cunningham, *Advances in Catalysis* 10 (1958) S. 89.
- 6) L. C. A. Schuit und L. L. van Reijen, *Advances in Catalysis* 10 (1958) S. 298 mit einer unveröffentlichten Arbeit von N. H. de Boer (August 1949).
- 7) G.-M. Schwab, *Z. physik. Chemie Abt. A* 171 (1934) S. 421.
- 8) G.-M. Schwab und H. Zorn, *Z. physik. Chemie Abt. B* 32 (1936) S. 169.
- 9) G. H. Twigg, *Discussions of the Faraday Society* 8 (1950) S. 47.
- 10) G. Joris, H. S. Taylor und J. C. Jungers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) S. 1982, 1999.
- 11) O. Beeck, *Discussions of the Faraday Society* 8 (1950) S. 118.
- 12) K. J. Laidler, *Discussions of the Faraday Society* 8 (1950) S. 47.
- 13) O. Toyama, *Rev. Phys. Chem. Japan* 11, (1937) S. 153.
- 14) R. N. Pease, *J. Amer. Chem. Soc.* 45 (1923) S. 1196.
- 15) A. und L. Farkas, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) S. 22.
- 16) F. Henning, *Temperaturmessung*, 2. Auflage 1955, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, S. 107.
- 17) H. Fieber, *Arch. Elektrotechn.* 40 (1952) S. 262 und (1951) S. 161.
- 18) O. Schäfer, *Grundlagen der selbsttätigen Regelung*, München 1953.
- 19) W. Schilling, *Diplomarbeit Universität München* 1957.
- 20) W. Schmatz, *Diplomarbeit Universität München* 1957.
- 21) A. Wheeler, *Advances in Catalysis*, 3 (1951) S. 250.
- 22) A. Eucken, *Z. Elektrochem.* 54 (1950) Heft 2
- 23) E. W. Thiele, *Ind. Engng. Chem.* 31 (1939) S. 916.
- 24) zur Strassen, *Z. physik. Chemie. Abt. A* 169 (1934) S. 81.
- 25) D. D. Eley, zusammenfassender Artikel in *Catalysis* (herausgegeben von P. H. Emmett) Vol. 3, S. 49.
- 26) O. Toyama, *Rev. Physic. Chem. Japan* 12 (1938) S. 115.
- 27) O. Beeck, *Rev. Mod. Physics* 17 (1945) S. 61.
- 28) G. H. Twigg und E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* 171 (1939) S. 55.
- 29) D. D. Eley, *Discussions of the Faraday Society* 8 (1950) S. 199

Lebenslauf

Am 20. Februar 1933 wurde ich als Sohn des Lageristen Georg Schmatz und seiner Ehefrau Rosa geb. Leibbrandt, in München geboren. Nach dem Besuch der Volksschule von 1939 bis 1943 trat ich in das Alte Realgymnasium in München ein, an dem ich im Juli 1952 die Reifeprüfung ablegte. Vom Wintersemester 1952 an studierte ich an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München die Fächer Physik und Mathematik. Das Vordiplom für Physik bestand ich im Mai 1955. Nachdem ich von Frühjahr 1956 bis Sommer 1957 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München meine Diplomarbeit gefertigt hatte, legte ich im Juli 1957 die Diplomhauptprüfung für Physiker ab. Seit August 1957 bin ich an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig beschäftigt, zunächst als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Laboratorium für Druckmessung, seit Februar 1959 bei dem Präsidenten der Anstalt. Die hier vorliegende Doktorarbeit wurde an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt von Januar 1958 bis Oktober 1960 angefertigt.

